

FORTSCHRITTE DER PHYSIK

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

VON FRIEDRICH MÖGLICH · RUDOLF RITSCHL · ROBERT ROMPE

BAND 1 · HEFT 8 · 1954

A K A D E M I E · V E R L A G · B E R L I N

I N H A L T

S. I. PEKAR: Der Einfluß einer durch Elektronen bewirkten Gitterdeformation auf optische und elektrische Eigen- schaften von Kristallen	367
H. KOPPE: Allgemeine phänomenologische Theorie der Supra- leitung	420

Der Einfluß einer durch Elektronen bewirkten Gitterdeformation auf optische und elektrische Eigenschaften von Kristallen¹⁾

Von S. I. PEKAR

1. Einleitung

Dieser Artikel ist der Theorie der nichtmetallischen Kristalle, d. h. der Isolatoren und Halbleiter gewidmet. Die moderne Theorie der Halbleiter läßt sich in zwei Teile gliedern: die phänomenologische Theorie und die Mikrotheorie der Elektronenzustände im Kristall. Die erstere benutzt beispielsweise das OHMSche Gesetz oder die allgemeinere Gleichung für elektrische Leitung und Diffusion der „Ladungsträger“

$$J = -ebN \frac{dV}{dx} - eD \frac{dN}{dx}, \quad (1)$$

dabei ist N die Konzentration der Ladungsträger, e ihre Ladung, b ihre Beweglichkeit, D der Diffusionskoeffizient, V das Potential des elektrischen Feldes und J die Stromdichte. Ferner ist für die phänomenologische Theorie die POISSONSche Gleichung kennzeichnend:

$$\Delta V = -4\pi\varrho(N), \quad (2)$$

hier ist $\varrho(N)$ die Raumladungsdichte der Ladungsträger. Zur phänomenologischen Theorie muß man auch die Temperaturabhängigkeit der Konzentration der Ladungsträger rechnen; sie hat die Form

$$N = Ae^{-\frac{W}{2kT}}, \quad (3)$$

wobei W die thermische Dissoziationsenergie der Ladungsträger ist (Fall des thermischen Gleichgewichts), und wobei der Ausdruck für die Anzahl der Rekombinationen von Ladungsträgern in der Volumeneinheit und der Sekunde

$$\beta NN_1 \quad (4)$$

lautet; hierbei ist β der Rekombinationskoeffizient und N_1 die Konzentration der Rekombinationszentren.

Die oben angegebenen Gleichungen kann man insofern als phänomenologisch bezeichnen, als bei ihrer Begründung der Mechanismus der Mikroprozesse vernachlässigt wird. Dies ergibt sich schon daraus, daß diese Gleichungen

¹⁾ Ungekürzte Übersetzung des in Uspechi Fiz. Nauk 50, 197, 1953 erschienenen Artikels.

gebunden sind. Die meisten Erscheinungen werden in dieser nullten Näherung behandelt. Nur in wenigen Fällen wird als kleine Störung auch die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Atomschwingungen eingeführt. Dies wird beispielsweise erforderlich beim Problem der Beweglichkeit und der freien Weglänge der Leitungselektronen, denn diese Größen werden unendlich, wenn man sich auf die oben erwähnte nullte Näherung beschränkt.

Hinsichtlich der ersten der erwähnten vereinfachenden Annahmen muß man betonen, daß in Metallen die Ersetzung des Mehrlektronenproblems durch ein Eielektronenproblem nicht hinreichend gerechtfertigt werden konnte. Die gewöhnlich in den Lehrbüchern angeführten Begründungen für diese Ersetzung können nicht als korrekt angesehen werden [PEKAR (1948a, 1952a)]. Auch bei Behandlung der Eigenelektronen¹⁾ eines Isolators läßt sich diese Ersetzung nicht rechtfertigen. Handelt es sich jedoch um die Leitungselektronen eines Halbleiters oder Isolators oder auch um die Elektronen eines lokalen „Zentrums“, die mit den Kernen weitaus schwächer gekoppelt sind als die Eigenelektronen im Isolator oder Halbleiter, so ist die bekannte adiabatische Näherung brauchbar: man nimmt an, daß die schwach gebundenen Leitungselektronen (oder die Elektronen des lokalen Zentrums) sich hinreichend langsam bewegen, so daß der Zustand der stark gebundenen Eigenelektronen des Kristalls dieser Bewegung der Leitungselektronen adiabatisch folgen kann. In diesem Fall braucht man gemäß der adiabatischen Näherung nur die Bewegung der schwach gebundenen langsamen Elektronen zu behandeln, und das Vorhandensein der Eigenelektronen ist nur von Einfluß auf die potentielle Energie für diese langsamen Elektronen [PEKAR (1948a, 1951, 1952a, 1952b)].

In nichtmetallischen Kristallen läßt sich also in bezug auf die schwach gebundenen Elektronen die erste Voraussetzung zum Teil rechtfertigen: die COULOMBSche Wechselwirkung der schwach gebundenen Elektronen mit den Eigenelektronen des Kristalls läßt sich durch Einführung eines zweckmäßig gewählten äußeren Potentials berücksichtigen. Im Fall der Leitungselektronen im idealen Isolator ist dieses Feld periodisch [PEKAR (1951)]. Weiter unten wird eben von diesen schwach gebundenen Elektronen die Rede sein, auf die die erste vereinfachende Voraussetzung anwendbar ist. Die meisten der unten angegebenen Ergebnisse kann man auch gewinnen, indem man an Stelle der ersten Voraussetzung die Näherung von HEITLER-LONDON-HEISENBERG (HLH)²⁾ benutzt. Sie besteht darin, daß man die Mehrlektronen-Wellenfunktion des Kristalls als antisymmetrisches Produkt der Wellenfunktionen der einzelnen Atome oder Moleküle konstruiert. Hierbei werden die molekularen Wellenfunktionen als bekannt, die Wechselwirkung zwischen den Molekülen als schwach angesehen.

Wenn wir uns nun der zweiten vereinfachenden Voraussetzung zuwenden, haben wir zu beachten, daß die Aufteilung des Kristalls in zwei kaum miteinander wechselwirkende Untersysteme, nämlich die Elektronen und die

¹⁾ Anm. d. dtsh. Red.: „Eigenelektronen“ sind die im Idealkristall vorhandenen Elektronen, „Leitungselektronen“ werden z. B. beim Einbau von weiteren Atomen in den Kristall gebracht, falls diese dissoziieren (Donatoren).

²⁾ Siehe SOMMERFELD und BETHE (1933), Teil III und PEKAR (1948).

Atomschwingungen, die Möglichkeit einer auch nur qualitativen theoretischen Deutung vieler Erscheinungen von vornherein ausschließt. Man weiß beispielsweise, daß die optischen Übergänge der Elektronen im Kristall im allgemeinen mit einer Anregung von Gitterschwingungen, d. h. mit einer Wärmeerzeugung verbunden sind. Die hierbei freiwerdende Wärmemenge läßt sich als Differenz zwischen der experimentell beobachtbaren Energie $\hbar\omega$ des optischen Überganges und der Energie W des entsprechenden thermischen Elektronenüberganges berechnen. $\hbar\omega$ ist oftmals anderthalb mal so groß wie W (siehe unten). Es verwandelt sich also ein bedeutender Teil der Energie des absorbierten Lichtquants, d. h. eine Energie von der Größenordnung 1 eV in Wärme. Diese Tatsache zeugt von der starken Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Atomschwingungen und läßt sich in einer Theorie, die diese Wechselwirkung als schwache Störung auffaßt, nicht erklären. Eine solche Theorie ist auch nicht imstande, die häufig beobachtete große STOKESsche Verschiebung in Kristallen (den großen Abstand zwischen den Absorptions- und den Lumineszenzbanden, die den Elektronenübergängen in den verschiedenen Richtungen entsprechen) zu erklären sowie die große Halbwertsbreite der Absorptions- und Lumineszenzbanden, die manchmal die Größenordnung 1 eV erreicht, wenn das Elektron von einem diskreten auf einen diskreten Term übergeht, ferner Form und Temperaturabhängigkeit dieser Banden u. dgl.

Ferner ist eine Theorie, die die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Atomschwingungen als kleine Störung ansieht, nicht in der Lage, die strahlungslosen thermischen Elektronenübergänge im Kristall zu deuten; je mehr Schwingungsquanten nämlich bei einem Übergang erzeugt (absorbiert) werden, in umso höherer Ordnung verschwindet in dieser Theorie die Übergangswahrscheinlichkeit. Übergänge, bei denen einige Dutzend Schwingungsquanten erzeugt werden, besitzen nach dieser Theorie nur eine verschwindend kleine, zur Erklärung der beobachteten Tatsachen völlig unzureichende Wahrscheinlichkeit. Diese Beispiele erschöpfen natürlich bei weitem nicht die Schwierigkeiten jeder Theorie, die sich auf die zweite vereinfachende Annahme stützt.

Im Laufe der letzten zehn Jahre wurde in der UdSSR eine neue Richtung der Theorie entwickelt und zu beachtlichen Erfolgen geführt, die nichts über die Kleinheit der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Atomschwingungen annimmt. Diese Wechselwirkung, oder manchmal ihr Hauptanteil, wird in den HAMILTONoperator des Systems schon in der nullten Näherung einbezogen. Hierbei ergeben sich nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ neue Ergebnisse. Die Form der Absorptions- und Lumineszenzbanden der verschiedensten lokalen Zentren im Kristall findet eine zwanglose Erklärung. Halbwertsbreite und Temperaturabhängigkeit dieser Banden, die STOKESsche Verschiebung, das Verhältnis zwischen der Energie $\hbar\omega$ des optischen Überganges und der Energie W des entsprechenden thermischen Übergangs lassen sich berechnen. In vielen Fällen steht die Theorie zum erstenmal in quantitativer Übereinstimmung mit dem Experiment. Qualitativ neue Ergebnisse erhielt man bei der Behandlung der Quantenzustände der Leitungselektronen.

Wir geben nun einen kurzen Abriß dieser neuen Richtung der Theorie.

2. Die stationären Zustände der lokalisierten schwach gebundenen Elektronen

[PEKAR (1952b)]

Es handelt sich um Elektronen, die in der Nähe einer Stelle des Kristallgitters lokalisiert sind, an der die Periodizität gestört ist. Man nimmt an, daß diese Elektronen bedeutend schwächer gebunden sind und sich weitaus langsamer bewegen als die Eigenelektronen des Isolators. Hier kommen z. B. die an Gitterfehlstellen lokalisierten Leitungselektronen, die Valenzelektronen von Fremdatomen, die Eigenelektronen des Isolators, welche durch Anregung in Zustände mit großen Wirkungskradien übergegangen sind und infolgedessen schwach gebunden sind, in Frage. Ein Kriterium für die schwache Bindung eines Elektrons ist die Bedingung, daß die Frequenz des intensiv von ihm absorbierten Lichtes wesentlich kleiner ist als die Frequenz des von den Eigenelektronen des Isolators absorbierten Lichtes.

In diesem Fall kann man die bekannte adiabatische Näherung benutzen [PAULI (1933)], bei der man annimmt, daß der Zustand der Eigenelektronen der Bewegung der Atomkerne und der schwach gebundenen Elektronen adiabatisch folgen kann. Hierbei braucht man nur die konservative Bewegung der langsamen Teilchen, der Atomkerne und der schwach gebundenen Elektronen, zu betrachten; das Vorhandensein der Eigenelektronen des Kristalls kommt lediglich in der potentiellen Energie der langsamen Teilchen zum Ausdruck.

Die HAMILTONfunktion des Systems der langsamen Teilchen hat die Form

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + V(r, q) + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} \left(q_{\kappa}^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_{\kappa}^2} \right). \quad (6)$$

Hierbei stellt das erste Glied den Operator der kinetischen Energie der schwach gebundenen Elektronen des lokalen Zentrums, das zweite Glied die potentielle Energie der Wechselwirkung dieser Elektronen unter sich und mit den Atomen (Ionen) des Kristalls dar; r ist die Zusammenfassung der Koordinaten sämtlicher schwach gebundenen Elektronen des Zentrums, q die Zusammenfassung sämtlicher Normalkoordinaten q_{κ} , die die Atomschwingungen beschreiben, ω_{κ} sind die Frequenzen der Eigenschwingungen der Atome. Das letzte Glied in (6) ist der Operator der Normalschwingungen der Kristallatome, wobei die schwach gebundenen Elektronen wegzudenken sind, während im übrigen das lokale Zentrum ebenfalls vorhanden ist.

In der Folge wird nur von den schwach gebundenen Elektronen die Rede sein, die wir einfach als Elektronen bezeichnen werden. Der explizite Ausdruck für $V(r, q)$ ist unbekannt; trotzdem erhält man konkrete Ergebnisse. Unter der Annahme, daß die Schwingungsamplituden der Atome klein sind, kann man die potentielle Energie in eine Reihe nach Potenzen der q_{κ} entwickeln:

$$V(r, q) = V_0(r) + \sum_{\kappa} V_{\kappa}(r) q_{\kappa} + \dots \quad (7)$$

Zur Bestimmung der stationären Zustände und der Energieterme des Systems muß man die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Operators (6) aufsuchen.

Da die Atome mit ihren verhältnismäßig großen Massen sich bedeutend langsamer bewegen als selbst die schwach gebundenen Elektronen, kann man das System wiederum in zwei Untersysteme aufteilen: ein langsames, nämlich die Atomschwingungen, und ein schnelles, die schwach gebundenen Elektronen. Ferner kann man wieder annehmen, daß der Zustand der Elektronen der Atombewegung adiabatisch (trägheitslos) folgt. Für jede augenblickliche Atomfiguration q_κ stellt sich sofort der entsprechende stationäre Elektronenzustand $\psi_s(r, q)$ ein. Er ergibt sich aus der Wellengleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_{i=1}^N \Delta_i + V(r, q) \right] \psi_s(r, q) = E_s(q) \psi_s(r, q), \quad (8)$$

wobei s die Gesamtheit der Quantenzahlen der Elektronen und q ein viel-dimensionaler Parameter ist. Bei der Lösung dieser Gleichung nehmen wir an, daß die Atome vorwiegend in der Umgebung derjenigen Lagen schwingen, in denen ihre potentielle Energie ein Minimum ist; in der Folge wird sich diese Annahme bestätigen, nachdem die Wellenfunktion des Systems bestimmt ist. $q_{\kappa s}$ seien die Koordinaten dieser Gleichgewichtslagen. Bei den erwähnten Atomschwingungen schwankt $V(r, q)$ leicht um die Funktion $V(r, q_s)$. In nullter Näherung kann man $V(r, q)$ in (8) durch $V(r, q_s)$ ersetzen. Man erhält dann

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_{i=1}^N \Delta_i + V(r, q_s) \right] \psi_s(r, q_s) = E_s(q_s) \psi_s(r, q_s). \quad (9)$$

Die Korrektur zum Potential

$$V(r, q) - V(r, q_s) = \sum_{\kappa} V_{\kappa s}(r) (q_{\kappa} - q_{\kappa s}) + \dots \quad (10)$$

wird dann als kleine Störung eingeführt, und in erster Näherung ergibt sich

$$E_s(q) = E_s(q_s) + \sum_{\kappa} V_{\kappa s}(q_{\kappa} - q_{\kappa s}) + \dots, \quad (11)$$

$$\psi_s(r, q) = \psi_s(r, q_s) - \sum_{\kappa s'} \frac{V_{\kappa s' s}}{E_{s'}(q_s) - E_s(q_s)} \psi_{s'}(r, q_s) (q_{\kappa} - q_{\kappa s}), \quad (12)$$

mit

$$V_{\kappa s} = \int V_{\kappa}(r) |\psi_s(r, q_s)|^2 dr, \quad (13)$$

$$V_{\kappa s' s} = \int V_{\kappa}(r) \psi_{s'}^*(r, q_s) \psi_s(r, q_s) dr. \quad (14)$$

Wir gehen nun zur Behandlung der Atomschwingungen über. Gemäß der adiabatischen Näherung [PAULI (1933)] hat der Energieoperator der Atome die Form

$$\hat{H} = E_s(q) + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} \left(q_{\kappa}^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_{\kappa}^2} \right). \quad (15)$$

Die Rolle der potentiellen Energie der Atome spielt die Funktion

$$F_s(q) = E_s(q) + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} q_{\kappa}^2. \quad (16)$$

Mit Einführung der Elektronen des „Zentrums“ erscheint also in der potentiellen Energie der Atome das Zusatzglied (11), d. h. die Gesamtenergie dieser Elektronen.

Bricht man die Entwicklung auf der rechten Seite von (11) nach dem ersten, von q_{κ} unabhängigen Glied ab, so ergibt sich, daß die Einführung der Elektronen überhaupt ohne Einfluß auf die Atombewegung ist. Dies entspricht eben der Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Atomschwingungen, d. h. der zweiten vereinfachenden Annahme der im vorigen Paragraphen erwähnten alten Theorie.

Bricht man die Entwicklung auf der rechten Seite von (11) erst nach dem zweiten, von q_{κ} linear abhängigen Glied ab, so beginnen nach Formel (16) mit Einführung der Elektronen des Zentrums in den Kristall zusätzliche Kräfte auf die Atome zu wirken, wobei entlang der Koordinaten q_{κ} konstante verallgemeinerte Kräfte $V_{\kappa s}$ in Erscheinung treten, die zu einer Verschiebung der Gleichgewichtslagen der Atome Anlaß geben, ihre Schwingungsfrequenzen aber nicht beeinflussen. Weiter unten beschränken wir uns auf diese Näherung, berücksichtigen also in der Entwicklung (11) nur die linearen Glieder. Es zeigt sich, daß diese Näherung schon die Erklärung der uns interessierenden Effekte liefert: die Wärmeerzeugung bei den optischen Übergängen, die STOKESSche Verschiebung, den großen Unterschied zwischen der Energie des optischen Überganges und der thermischen Aktivierungsenergie des entsprechenden Überganges, die große Halbwertsbreite der Absorptions- und Lumineszenzbanden usw. Berücksichtigt man auch die quadratischen Glieder der Entwicklung, so kann man an den gewonnenen Ergebnissen Korrekturen höherer Ordnung anbringen.

Setzt man (11) in (16) ein, so kann man leicht die Koordinaten der Atome berechnen, bei denen die potentielle Energie $F_s(q)$ ein Minimum ist. Man erhält

$$q_{\kappa s} = - \frac{V_{\kappa s}}{\hbar \omega_{\kappa}}. \quad (17)$$

Das Minimum der potentiellen Energie beträgt

$$J_s = F_s(q_s) + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} q_{\kappa s}^2. \quad (18)$$

Die potentielle Energie der Atome läßt sich schreiben

$$F_s(q) = J_s + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} (q_{\kappa} - q_{\kappa s})^2, \quad (19)$$

und ihr Energieoperator (15) läßt sich folgendermaßen umformen:

$$\hat{H}_s = J_s + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} \left[(q_{\kappa} - q_{\kappa s})^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_{\kappa}^2} \right]. \quad (20)$$

Die Eigenwerte dieses Operators sind

$$E_s \dots n_{\kappa} \dots = J_s + \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} \left(n_{\kappa} + \frac{1}{2} \right), \quad (21)$$

wobei die n_{κ} ganze Zahlen sind; seine Eigenfunktionen lauten

$$\left. \begin{aligned} \Phi_s \dots n_{\kappa} \dots (q) &= \prod_{\kappa} \Phi_{n_{\kappa}}(q_{\kappa} - q_{\kappa s}), \\ \Phi_{n_{\kappa}}(q_{\kappa} - q_{\kappa s}) &= A_{n_{\kappa}} e^{-\frac{1}{2} (q_{\kappa} - q_{\kappa s})^2} \cdot H_{n_{\kappa}}(q_{\kappa} - q_{\kappa s}). \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Hierbei sind die $H_{n_{\kappa}}$ die HERMITESchen Polynome vom Grade n_{κ} ; $A_{n_{\kappa}}$ sind Normierungskonstante.

Aus der Theorie der adiabatischen Näherung geht hervor, daß die Eigenwerte des Operators (2) oder (15) gleichzeitig die Energieterme des Gesamtsystems bilden. Die Wellenfunktionen des Systems haben die Form

$$\Psi_s \dots n_{\kappa} \dots (r, q) = \psi_s(r, q) \Phi_s \dots n_{\kappa} \dots (q). \quad (23)$$

Neben der oben betrachteten adiabatischen Näherung benutzt man zur Bestimmung der Eigenwerte des Operators (6) auch die direkte Variationsmethode. Bekanntlich sind die Eigenwerte des Operators (6) identisch mit den Extremwerten des Funktional

$$\left. \begin{aligned} H[\Psi(r, q)] &= \int \Psi^* \hat{H} \Psi dr dq, \\ dr &= \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i, dq = \prod_{\kappa} dq_{\kappa} \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

unter der Zusatzbedingung der Normierung von Ψ . Die Funktionen $\Psi(r, q)$, die das Funktional $H[\Psi]$ zum Extremum machen, sind die Eigenfunktionen des Operators (6).

Zur Bestimmung der angenäherten Extremwerte von $H[\Psi]$ approximieren wir Ψ durch den Produktansatz

$$\Psi(r, q) = \psi_s(r) \Phi_s \dots n_{\kappa} \dots (q). \quad (25)$$

Bilden wir das Extremum des Funktional $H[\psi_s \cdot \Phi_s \dots n_{\kappa} \dots]$ bezüglich $\Phi_s \dots n_{\kappa} \dots$ bei festem beliebigen ψ_s , so erhalten wir

$$\Phi_s \dots n_{\kappa} \dots (q) = \prod_{\kappa} \Phi_{n_{\kappa}} \left(q_{\kappa} + \frac{V_{\kappa s}[\psi_s]}{\hbar \omega_{\kappa}} \right), \quad (26)$$

wobei $\Phi_{n_{\kappa}}$ durch Formel (22) und $V_{\kappa s}[\psi_s]$ durch die Beziehung (13) gegeben werden. Setzen wir (26) in $H[\psi_s \cdot \Phi_s \dots n_{\kappa} \dots]$ ein, so erhalten wir ein Funktional, das nur noch von ψ_s abhängt:

$$H[\psi_s(r)] = J[\psi_s(r)] + \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} \left(n_{\kappa} + \frac{1}{2} \right), \quad (27)$$

$$J[\psi_s(r)] = \int \psi_s^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + V_0(r) \right] \psi_s dr - \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \frac{V_{\kappa s}^2[\psi_s]}{\hbar \omega_{\kappa}}. \quad (28)$$

Dieses Funktional muß durch Variation von ψ_s zum Extremum gemacht werden. Dabei ergibt sich für ψ_s folgende EULERSche Gleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + V_0(r) - \sum_{\kappa} \frac{V_{\kappa s}[\psi_s]}{\hbar \omega_{\kappa}} V_{\kappa}(r) \right] \psi_s = E \psi_s. \quad (29)$$

Die dargelegte direkte Variationsmethode liefert die günstigste Lösung innerhalb der Klasse der durch den Produktansatz (25) darstellbaren Funktionen. Die Gleichung (29) ist identisch mit Gleichung (9); hiervon überzeugt man sich leicht, wenn man Formel (7) berücksichtigt und ferner beachtet, daß Gleichung (9) nicht linear ist, sondern ein „self consistent“ Problem darstellt: die in dieser Gleichung vorkommenden Parameter $q_{\kappa s}$, sind, wie aus den Formeln (17) und (13) hervorgeht, selbst Funktionale von ψ_s . Aus der Identität der Gleichungen (29) und (9) folgt, daß die in der direkten Variationsmethode auftretende Funktion $\psi_s(r)$ mit der Funktion $\psi_s(r, q_s)$ übereinstimmt, die in der vorher erörterten adiabatischen Näherung vorkommt. Ebenfalls ergibt sich die Übereinstimmung der Größen $V_{\kappa s}$ und der Funktionen $\Phi_{s \dots n_{\kappa} \dots}(q)$, die in beiden Methoden eine Rolle spielen. Durch Einsetzen von $\psi_s(r) = \psi_s(r, q_s)$ in das Funktional (28) erhält man ferner

$$J[\psi_s] = E_s(q_s) + \frac{1}{2} \hbar \omega_{\kappa} q_{\kappa s}^2 \equiv J_s. \quad (30)$$

Die Energie des Systems wird durch die Extremwerte des Funktional (27) gegeben; das stimmt überein mit dem Ausdruck (21) der adiabatischen Näherung.

Die Ergebnisse der direkten Variationsmethode sind also identisch mit denen der adiabatischen Näherung, falls man sich in dieser bei Anwendung der oben dargelegten Störungsrechnung auf die erste Näherung in der Energie und die zweite Näherung in der Wellenfunktion des Systems beschränkt.

Eine exakte Lösung der nichtlinearen Integro-Differentialgleichung (29) ist mathematisch äußerst schwierig. Ihre Näherungslösung und eine explizite Bestimmung von $\psi_s(r)$ wird unten für mehrere Spezialfälle durchgeführt, für die das Modell des lokalen Zentrums wohlbekannt und einfach ist. In anderen Fällen kann man ohne Benutzung eines Modells des Zentrums und eines expliziten Ausdrucks für die Funktion $\psi_s(r)$ eine Reihe interessanter Beziehungen ableiten.

3. Optische Elektronenübergänge

[PEKAR (1952b)]

In diesem Paragraphen werden die optischen Übergänge der schwach gebundenen Elektronen eines lokalen Zentrums von einem diskreten auf einen diskreten Energieterm behandelt. Wir betrachten einen Übergang vom Zustand $s_1 \dots n_{\kappa} \dots$ in einen Zustand $s_2 \dots n'_{\kappa} \dots$. Bei diesem Übergang ändern sich nicht nur die Quantenzahlen s der Elektronen, sondern auch die Schwingungsquantenzahlen n_{κ} , d. h. es wird Wärme erzeugt. Die Frequenz des bei diesem Übergang absorbierten Lichts beträgt

$$\omega = \frac{1}{\hbar} [E_{s_2 \dots n'_{\kappa} \dots} - E_{s_1 \dots n_{\kappa} \dots}] = \omega^0 + \sum_{\kappa} \omega_{\kappa} (n'_{\kappa} - n_{\kappa}),$$

$$\omega^0 = \frac{1}{\hbar} [J_{s_2} - J_{s_1}], \quad (31)$$

wobei ω^0 die bei einem „rein elektronischen“ Übergang absorbierte Frequenz ist; dieser rein elektronische Übergang ist charakterisiert durch die Bedingung $n'_\kappa = n_\kappa$.

Die Wahrscheinlichkeit für den optischen Übergang läßt sich auf Grund der üblichen quantenmechanischen Betrachtung berechnen [PEKAR (1952b)]. Die bei dem erwähnten Elektronenschwingungsübergang in der Sekunde und der Volumeneinheit des Isolators absorbierte Lichtenergie kann man folgendermaßen schreiben:

$$\tau S(\omega), \quad (32)$$

hierbei ist $S(\omega)$ die spektrale Dichte der Intensität des einfallenden Lichtes, und der Koeffizient τ beträgt

$$\tau = \frac{4\pi^2 e^2 \omega N(s_1 \dots n_\kappa \dots)}{3 \hbar c n(\omega)} |\mathfrak{M}_{s_1 n, s_2 n'}|^2. \quad (33)$$

Dabei ist c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, $N(s_1 \dots n_\kappa \dots)$ die Konzentration der Zentren, die sich im Ausgangszustand $s_1 \dots n_\kappa \dots$ befinden; $n(\omega)$ ist der Brechungsindex des Lichts im Isolator:

$$\mathfrak{M}_{s_1 n, s_2 n'} = \mathfrak{M}_{s_1 s_2} \cdot M_{n, n'}, \quad (34)$$

$$\mathfrak{M}_{s_1 s_2} = \int \sum_i \mathfrak{f}(\mathbf{r}_i) \psi_{s_1}^*(\dots \mathbf{r}_i \dots) \psi_{s_2}(\dots \mathbf{r}_i \dots) d\tau_1 \dots d\tau_N. \quad (35)$$

$$M_{nn'} = \prod_{\kappa} \int \Phi_{n_\kappa}(q_\kappa - q_{\kappa s_1}) \Phi_{n'_\kappa}(q_\kappa - q_{\kappa s_2}) dq_\kappa, \quad (36)$$

dabei sind \mathbf{r}_i die Koordinaten der optischen Elektronen des Zentrums, während der vektorielle Koeffizient $\mathfrak{f}(\mathbf{r}_i)$ so definiert ist, daß das Produkt

$$e(\mathfrak{f}(\mathbf{r}_i), \mathfrak{E}) \quad (37)$$

die Störenergie des i -ten optischen Elektrons durch die Lichtwelle \mathfrak{E} und das äußere Feld der Polarisierung der stark gebundenen Elektronen, das ebenfalls proportional \mathfrak{E} ist, darstellt. In Formel (33) ist über alle möglichen Richtungen des auf das Zentrum fallenden Lichtes gemittelt. Diese Formel unterscheidet sich von der bekannten Formel für die Absorption von Licht durch Atome im Vakuum durch den komplizierteren Ausdruck für das Matrixelement $\mathfrak{M}_{s_1 n, s_2 n'}$, sowie auch durch den Faktor $n(\omega)$ im Nenner.

Unter Benutzung der bekannten EINSTEINschen Überlegungen über den Zusammenhang zwischen Absorptions- und Emissionswahrscheinlichkeit und in Verallgemeinerung dieser Betrachtungen auf ein Medium mit einer optischen Dichte $n(\omega)$ erhalten wir für die Energie, die in der Sekunde und in der Volumeneinheit beim Übergang $s_2 \dots n'_\kappa \dots \rightarrow s_1 \dots n_\kappa \dots$ ausgesandt wird, den Ausdruck

$$S_r = \frac{4\omega^4 n(\omega) N(s_2 \dots n'_\kappa \dots)}{3c^3} |\mathfrak{M}_{s_1 n, s_2 n'}|^2, \quad (38)$$

in diesem bedeutet $N(s_2 \dots n'_\kappa \dots)$ die Konzentration der Zentren im Zustand $s_2 \dots n'_\kappa \dots$. Die in § 2 benutzte Näherungsmethode zur Behandlung des Zustandes des Systems, die zu einem Produktansatz (25) für die Wellenfunktion

des Systems und zu dem additiven Ausdruck (21) für die Energie führt, gibt die Möglichkeit, die Zustände der Elektronen, gekennzeichnet durch die Quantenzahl s , und die Zustände der harmonischen Schwingungen, deren jede durch eine besondere Quantenzahl n_κ gekennzeichnet wird, in gewissem Sinne getrennt zu behandeln. Hierbei braucht nicht vorausgesetzt zu werden, daß die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Schwingungen klein ist. Weiter unten wird stets nur von zwei Elektronenzuständen die Rede sein: von dem Grundzustand s_1 und einem angeregten Zustand s_2 . In jedem dieser Zustände können die n_κ beliebige Werte annehmen.

Wir betrachten den Übergang $s_1 \dots n_\kappa \dots \rightarrow s_2 \dots n'_\kappa \dots$, bei dem die Frequenz

$$\omega^0 + \omega_l, \quad \text{wo} \quad \omega_l = \sum_{\kappa} \omega_{\kappa} (n'_\kappa - n_\kappa), \quad (38a)$$

absorbiert wird, und den Übergang $s_2 \dots n'_\kappa \dots \rightarrow s_1 \dots n_\kappa \dots$, bei dem die Frequenz

$$\omega^0 - \omega_l; \quad (38b)$$

emittiert wird.

Die Frequenzen $\omega^0 + \omega_l$ und $\omega^0 - \omega_l$ liegen symmetrisch beiderseits der Frequenz ω^0 des rein elektronischen Übergangs. Auf Grund der Formeln (34), (35), (36) und (22) kann man zeigen [PEKAR (1952b)], daß

$$|\mathfrak{M}_{s_1 n, s_2 n'}| = |\mathfrak{M}_{s_2 n, s_1 n'}| \quad (39)$$

ist. Die Wahrscheinlichkeit der oben erwähnten absorbierenden und emittierenden Übergänge sind also verknüpft. Nimmt man an, daß die Schwingungen vor jedem optischen Übergang im thermischen Gleichgewicht stehen, so ergibt sich [PEKAR (1952b)]:

$$\left[\frac{\tau n}{\omega} \right]_{\omega^0 + \omega_l} = \frac{\pi^2 c^2}{\hbar} \frac{N_1}{N_2} \left[\frac{S_r}{\omega^4 n} \right]_{\omega^0 - \omega_l} \quad (40)$$

Hierbei ist N_1 die Konzentration der Zentren, in denen sich die Elektronen im Zustand s_1 befinden, unabhängig vom Schwingungszustand; N_2 ist die Konzentration der Zentren, deren Elektronen sich im Zustand s_2 befinden.

Die Formel (40) zeigt, daß die Kurven für $\tau n/\omega$ und $S_r/\omega^4 n$ als Funktionen der Frequenz symmetrisch zur Linie $\omega = \omega^0$ gelegen sind. Die zu ω_0 symmetrische Lage des Absorptions- und des Lumineszenzspektrums wurde experimentell zuerst von LJOWSCHIN im Jahre 1931 beobachtet [LJOWSCHIN, (1951)], welcher in seinen darauffolgenden Arbeiten zeigen konnte, daß diese Symmetrie eine Eigenschaft der Spektren sehr vieler Substanzen (Farbstoffe) in Lösungen ist. Eine solche Symmetrie beobachtet man auch in den Spektren vielatomiger Moleküle. Die oben angegebene theoretische Ableitung bezieht sich zwar auf den Fall eines Kristalls, die reguläre und periodische Anordnung der Atome wird jedoch nirgends vorausgesetzt. Es wird nur angenommen, daß die Atome harmonische Schwingungen um irgendwelche konstanten Gleichgewichtslagen ausführen. Solche Schwingungen finden aber auch in Molekülen und sogar in Flüssigkeiten innerhalb ziemlich großer Zeiträume statt, bis infolge einer Fluktuation der Schwingungen eine Durchmischung der Flüssigkeit eintritt und sich neue Gleichgewichtslagen einstellen. Gewöhnlich ist die Dauer einer solchen Durchmischung länger als

die des optischen Überganges. Die oben gewonnenen theoretischen Ergebnisse (sowie auch ein Teil der untenstehenden) gelten also nicht nur für den festen Körper, sondern auch für vielatomige Moleküle und z. T. auch für Flüssigkeiten.

Zu beachten ist, daß die Formeln (39) und (40) Näherungscharakter haben und sich nicht hätten ableiten lassen, wenn wir uns in der Entwicklung (11) nicht auf das lineare Glied beschränkt, sondern auch das quadratische berücksichtigt hätten. Dies ist gleichbedeutend mit einer Berücksichtigung der Abhängigkeit der Eigenfrequenzen ω_κ der Schwingungen vom Elektronenzustand s .

4. Form und Temperaturabhängigkeit der Absorptions- und Lumineszenzbanden

Wir betrachten eine Absorptionsbande, die aus einer Linienserie entsteht, deren Linie einen bestimmten Elektronenübergang $s_1 \rightarrow s_2$, aber den verschiedenen möglichen Schwingungsübergängen $\dots n_\kappa \rightarrow \dots n'_\kappa \dots$ entspricht. Die Frequenzen dieser Serie werden durch Formel (31) gegeben, wenn man in dieser die Quantenzahlen s_1 und s_2 festhält, den Zahlen n_κ und n'_κ aber alle möglichen ganzen positiven Werte beilegt. Die Intensität der Linien läßt sich nach (33) bis (36) folgendermaßen schreiben:

$$\tau = G_{s_1 s_2} |M_{nn'}|^2, \quad (41)$$

dabei ist:

$$G_{s_1 s_2} = \frac{4\pi^2 e^2 \omega N(s_1 \dots n_\kappa \dots)}{3 \hbar c n(\omega)} |\mathfrak{M}_{s_1 s_2}|^2. \quad (42)$$

Verändert sich das Verhältnis $\omega/n(\omega)$ innerhalb der Bande verhältnismäßig wenig, so kann man $G_{s_1 s_2}$ als konstanten Koeffizienten ansehen. Form und Halbwertsbreite der Bande werden also durch den Faktor $|M_{nn'}|^2$ bestimmt. Aus der Formel (31) geht hervor, daß eine gegebene Frequenz ω von unendlich vielen elementaren Quantenübergängen absorbiert wird.

Es handelt sich um alle die Übergänge, für die die Summe

$$\sum_\kappa \omega_\kappa (n'_\kappa - n_\kappa) \quad (43)$$

einen gegebenen Wert hat, den wir in der Folge mit ω_l bezeichnen werden. Um die gesamte absorbierte Intensität der Frequenz

$$\omega = \omega^0 + \omega_l \quad (44)$$

zu erhalten, hat man die Größe (41) über sämtliche Elementarübergänge zu summieren, bei denen die gegebene Frequenz absorbiert wird. Diese Summierung führt auf schwierige Rechnungen. Der Kürze halber geben wir nur die Endergebnisse an.

Die exakte Durchführung der Summation gelang in dem Grenzfall geringer Dispersion der Normalschwingungen der Atome (Ionen) im Kristall, d. h. in dem Fall, daß sämtliche Eigenfrequenzen ω_κ fast gar nicht von z abhängen

und gleich der Grenzfrequenz ω_0 sind [PEKAR (1950a)]. In diesem Fall kann man die Formel (31) folgendermaßen umformen:

$$\omega = \omega^0 + p\omega_0, \quad (45)$$

dabei ist

$$p = \sum_{\kappa} (n'_{\kappa} - n_{\kappa}); \quad (46)$$

eine ganze Zahl, die sowohl positive als auch negative Werte annehmen kann. Das Absorptionsspektrum besteht also aus einer Reihe diskreter Linien, die voneinander den gleichen Abstand ω_0 haben. Die gesamte in der Sekunde und der Volumeneinheit des Kristalls von der Linie $\omega^0 - p\omega_0$ absorbierte Lichtenergie beträgt

$$\tau_p S(\omega^0 + p\omega_0)$$

dabei ist¹⁾

$$\tau_p = G_{s_1 s_2} \cdot e^{-a\left(\bar{n}_0 + \frac{1}{2}\right)} \left(1 + \frac{1}{\bar{n}_0}\right)^{p/2} I_p(a\sqrt{\bar{n}_0(\bar{n}_0 + 1)}), \quad (47)$$

\bar{n}_0 ist der mittlere PLANCKsche Wert für die Oszillatorenquantenzahl n_{κ} :

$$\bar{n}_0 = \frac{1}{\frac{\hbar\omega_0}{e^{kT}} - 1}, \quad (48)$$

$I_p(z)$ ist die BESSELFunktion reellen Arguments:

$$I_p(z) = \frac{1}{i^p} J_p(iz), \quad (49)$$

a eine Konstante vom Wert

$$a = \sum_{\kappa} (q_{s_1} - q_{s_2})^2. \quad (50)$$

Wenn eine Dispersion der Normalschwingungen besteht, ω_{κ} aber nahezu gleich ω_0 ist, so erhält man an Stelle der oben erwähnten diskreten Linien schmale Banden von endlicher Breite, und die Formel (47) gibt die integrale Absorptionsintensität jeder dieser Banden an. Mit weiterem Ansteigen der Dispersion wächst die Breite dieser Banden, sie beginnen sich zu überdecken, und das Absorptionsspektrum wird kontinuierlich, hat aber immer noch eine Struktur: es bildet eine oszillierende Kurve mit abwechselnden Maxima und Minima, wobei der Abstand zwischen den Maxima etwa ω_0 beträgt. Diese Kurve kann man als breite Glockenkurve darstellen, über die eine Sinuskurve mit der Periode ω_0 überlagert wird. Die exakte Gleichung dieser Kurve findet der Leser bei PEKAR und KRIWOGLAS (1953). Mit weiter ansteigender Dispersion geht die Amplitude der Sinuskurve gegen Null, und das Spektrum wird zu einer glatten Glockenkurve. Deren Form erhält man, wenn man berücksichtigt, daß in dem Spektralbereich $\Delta\omega$ gerade $\Delta\omega/\omega_0$ Banden liegen,

¹⁾ Anm. d. deutsch. Red.: Unabhängig von PEKAR haben HUANG und RHYS (Proc. Roy. Soc. (A) **204**, 406, 1951) eine Theorie angegeben, die zu einer Formel gleicher Bauart führt. Vgl. auch O'ROURKE, Phys. Rev. **91**, 265, 1953.

von denen jede in der Sekunde eine Energie $\tau_p S$ absorbiert. In dem Spektralbereich $\Delta\omega$ wird also die Energie $\tau_p S(\omega) \Delta\omega$ absorbiert. Diese Energie schreibt man am besten in der Form $\tau(\omega) S(\omega) \Delta\omega$, wobei $\tau(\omega)$ der gewöhnliche Absorptionskoeffizient für ein kontinuierliches Spektrum ist. Es ist also

$$\tau(\omega) = \frac{\tau_p}{\omega_0}. \quad (51)$$

In dieser Formel ist p nicht mehr als ganzzahliger Index aufzufassen, sondern als kontinuierlich veränderlicher Parameter, der mit der Frequenz ω vermöge der Beziehung (45) zusammenhängt.

Die Formeln (47) und (51) bestimmen die Form des Absorptionsspektrums und seine Temperaturabhängigkeit, da ja \bar{n}_0 von der Temperatur abhängt. Bei der Herleitung dieser Formeln wurde vorausgesetzt, daß nur ein Dispersionszweig mit der Grenzfrequenz ω_0 vorhanden ist, und daß ω_κ von ω_0 nur schwach abweicht. Die oben erwähnte Überdeckung der Banden tritt häufig schon ein, wenn die Dispersion der ω_κ 10% von ω_0 beträgt.

Auch der allgemeinere Fall eines Kristalls mit beliebiger Struktur der Elementarzelle, beliebiger Anzahl von Dispersionszweigen und beliebig hoher Dispersion, die zu einer Überdeckung der Banden führt, läßt sich behandeln [PEKAR und KRIWOGLAS (1953)]. Im Gegensatz zu der vorstehenden Ableitung trägt diese Behandlung jedoch Näherungscharakter und gilt nur für zwei Grenzfälle exakt, nämlich für den Fall großer und geringer Wärmeerzeugung beim optischen Übergang, genauer dann, wenn die mittlere Anzahl der beim Übergang erzeugten Schwingungsquanten $\hbar\omega_\kappa$ bedeutend größer bzw. bedeutend kleiner als Eins ist:

Im Fall großer Wärmeerzeugung wird die Form des Absorptionsspektrums durch die Formel

$$\tau = \tau_m \exp \left\{ -\frac{(\omega - \omega_m)^2}{2g''} + \frac{1}{6} \frac{g''' (\omega - \omega_m)^3}{g''^3} + \dots \right\}, \quad (52)$$

gegeben; hierbei ist ω_m die Frequenz, bei der der Absorptionskoeffizient τ maximal ist; sie beträgt

$$\omega_m = \omega^0 + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} (q_{\kappa s_1} - q_{\kappa s_2})^2 \omega_{\kappa}, \quad (53)$$

$$g'' = \sum_{\kappa} (q_{\kappa s_1} - q_{\kappa s_2})^2 \omega_{\kappa}^2 \left(\bar{n}_{\kappa} + \frac{1}{2} \right), \quad (54)$$

$$g''' = \frac{1}{2} \sum_{\kappa} (q_{\kappa s_1} - q_{\kappa s_2})^2 \omega_{\kappa}^3, \quad (55)$$

$$\bar{n}_{\kappa} = \frac{1}{\frac{\hbar\omega_{\kappa}}{e^{kT}} - 1}, \quad (56)$$

$$\tau_m = \frac{G_{s_1 s_2}}{\sqrt{2\pi} g''}. \quad (57)$$

Wie aus Formel (52) hervorgeht, konvergiert im Gebiet des Absorptionsmaximums wegen der Kleinheit von $\omega - \omega_m$ die Potenzreihe im Exponenten der Exponentialfunktion schnell, so daß man sich auf das erste, quadratische Glied beschränken kann. Mit wachsender Entfernung vom Maximum beginnt allmählich auch das kubische Glied eine gewisse Rolle zu spielen, so daß die Absorption nach der roten Seite hin etwas schneller abnimmt als nach der violetten. Eine nähere Untersuchung zeigt, daß im Fall hoher Wärmeerzeugung das kubische Glied weitaus kleiner als Eins ist und bis zu den Punkten fortgelassen werden kann, in denen $\tau(\omega)$ gleich der Hälfte seines Maximalwertes ist. Innerhalb dieses Gebietes wird das Absorptionsspektrum durch eine GAUSSKurve mit der Halbwertsbreite

$$\delta\omega = 2\sqrt{2\ln 2}\sqrt{g''}. \quad (58)$$

dargestellt. Dieses Ergebnis sowie auch die Formeln (53), (54) und (57) wurden vom Verfasser zunächst für den Fall geringer Dispersion abgeleitet [PEKAR (1950a)] und dann auf den Fall beliebiger Dispersion verallgemeinert [PEKAR und KRIWOGLAS (1953)].

Aus den Formeln (57) und (58) geht hervor, daß das Produkt

$$\tau_m \cdot \delta\omega = G_{s_1 s_2} \cdot 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad (59)$$

konstant ist. Dies bedeutet, daß die Fläche unter der Glockenkurve $\tau(\omega)$ temperaturunabhängig ist.

In zwei Grenzfällen kann man aus den Formeln (53) und (54) die unbequemen, schwer zu berechnenden unendlichen Summen eliminieren:

A. Fall ohne Dispersion bei beliebiger Temperatur. In diesem Fall kann man ω_κ durch ω_0 ersetzen und ω_0 und \bar{n}_0 vor das Summenzeichen ziehen. Dann ergibt sich aus (53) und (54)

$$g'' = 2\omega_0(\omega_m - \omega^0) \left(\bar{n}_0 + \frac{1}{2} \right), \quad (60)$$

$$\delta\omega = 2\sqrt{2\ln 2} \sqrt{2\omega_0(\omega_m - \omega^0) \left(\bar{n}_0 + \frac{1}{2} \right)}. \quad (61)$$

B. Fall beliebiger Dispersion und hoher Temperatur, bei der

$$\bar{n}_\kappa + \frac{1}{2} \cong \frac{kT}{\hbar\omega_\kappa} \geq 1. \quad (62)$$

ist. In diesem Fall folgt aus (53) und (54)

$$g'' = \frac{2kT}{\hbar}(\omega_m - \omega_0), \quad (63)$$

$$\delta\omega = 2\sqrt{2\ln 2} \sqrt{\frac{2}{\hbar}(\omega_m - \omega_0)kT}. \quad (64)$$

Sämtliche Darlegungen dieses Paragraphen bezogen sich auf eine Absorptionsbande. Das Symmetriegesetz (40) gibt die Möglichkeit, sämtliche oben gewonnenen Ergebnisse auch für die Lumineszenzbande hinzuzuschreiben, die auf dem umgekehrten Elektronenübergang $s_2 \rightarrow s_1$ beruht. Nach Formel (40) werden die Größen $\tau n/\omega$ und $S_r/\omega^4 n$ als Funktionen von ω durch spiegelbildliche Kurven dargestellt. Symmetriezentrum ist der Punkt ω^0 . Bei nicht allzu großer Breite der Banden stimmen der Verlauf dieser Größen, ihrer Halbwertsbreite, die Lage der Maxima usw. ungefähr mit denen für $\tau(\omega)$ und $S_r(\omega)$ überein. Oben wurde gezeigt, daß die Größe $\tau n/\omega$ bei der Frequenz ω_m , die durch Formel (53) definiert wird, ein Maximum hat. Infolgedessen hat die Größe $S_r/\omega^4 n$ ein Maximum an dem spiegelbildlichen Punkt

$$\omega_m = \omega^0 - \frac{1}{2} \sum_{\kappa} (q_{\kappa s_1} - q_{\kappa s_2})^2 \omega_{\kappa}. \quad (65)$$

Nimmt die erste dieser Größen zur roten Seite hin schneller ab als zur violetten (infolge des kubischen Gliedes in (52)), so nimmt die zweite umgekehrt zur violetten Seite hin schneller ab. Die Kurven für die Größen $\tau n/\omega$ und $S_r/\omega^4 n$ besitzen gleiche Halbwertsbreiten. Die Halbwertsbreiten der Absorptions- und der Lumineszenzbande sind also ungefähr gleich.

Die STOKESSche Verschiebung, d. h. der Abstand zwischen dem Maximum von $\tau(\omega)$ und dem von $S_r(\omega)$ beträgt ungefähr

$$\Delta\omega = \omega_m - \omega'_m = 2(\omega_m - \omega^0) = \sum_{\kappa} (q_{\kappa s_1} - q_{\kappa s_2})^2 \omega_{\kappa}. \quad (66)$$

Im Fall A) haben wir also

$$\delta\omega = 2\sqrt{2\ln 2} \sqrt{\Delta\omega \cdot \omega_0 \left(\bar{n}_0 + \frac{1}{2}\right)} \quad (67)$$

im Fall B)

$$\delta\omega = 2\sqrt{2\ln 2} \sqrt{\frac{\Delta\omega}{\hbar} kT}. \quad (68)$$

Die Formeln (67) und (68) sind dadurch bequem, daß in ihnen keine unbekannten Parameter vorkommen, so daß man sie leicht mit dem Experiment vergleichen kann.

Bei dem absorbierenden und dem emittierenden optischen Übergang, die zueinander spiegelbildlich sind, tritt dieselbe Wärmeerzeugung, nämlich

$$\sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} (n'_{\kappa} - n_{\kappa}), \quad (69)$$

auf. Im Gebiet des Absorptionsmaximums beträgt diese Wärmeerzeugung nach den Formeln (31) und (53)

$$\hbar(\omega_m - \omega^0) = \frac{\hbar \Delta\omega}{2} = \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} (q_{\kappa s_1} - q_{\kappa s_2})^2. \quad (70)$$

Dieses Ergebnis läßt eine einfache klassische Deutung zu: bedenkt man, daß mit unseren Bezeichnungen die potentielle Energie der Atomschwingungen die Form

$$\frac{1}{2} \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} (q_{\kappa} - q_{\kappa s})^2, \quad (71)$$

hat, so ist die rechte Seite von (70) die Energie der Schwingungen, die die Atome infolge der momentanen Änderung der Kräfte und der Verschiebung der Gleichgewichtslagen q_{xs_1} und q_{xs_2} ausführen.

Unter der Annahme, daß sich der Kristall im thermischen Gleichgewicht befindet, und unter Benutzung der üblichen kanonischen Verteilung und der Formel (21) kann man die Wahrscheinlichkeit $w(s)$ dafür berechnen, daß sich die Elektronen des Zentrums im Zustand s befinden, während die n_s beliebige Werte haben können. Diese Rechnung liefert

$$\frac{w(s_2)}{w(s_1)} = e^{-\frac{W_{12}}{kT}}, \quad (72)$$

$$W_{12} = J_{s_2} - J_{s_1} = \hbar \omega^0 = \hbar \left(\omega_m - \frac{\Delta \omega}{2} \right) = \hbar \left(\omega'_m + \frac{\Delta \omega}{2} \right). \quad (73)$$

W_{12} bezeichnet man als thermische Anregungsenergie der Elektronen für den Übergang aus dem Grundzustand s_1 in den Zustand s_2 . Formel (73) zeigt, daß W_{12} nicht mit den Energien der entsprechenden optischen Übergänge $\hbar \omega_m$ und $\hbar \omega'_m$ übereinstimmt.

Wir müssen betonen: die oben behandelten Effekte, nämlich die Wärmeerzeugung bei den optischen Übergängen, die STOKESsche Verschiebung, der Unterschied zwischen der thermischen Anregungsenergie der Elektronen und der Energie des entsprechenden optischen Überganges, die starke Verbreiterung der Absorptions- und Lumineszenzbanden, die den Übergang von Elektronen von einem diskreten auf einen diskreten Energieterm entsprechen, die Temperaturabhängigkeit der Banden — alle diese Effekte lassen sich auf Grund der Tatsache, daß $q_{xs_1} \neq q_{xs_2}$ ist, verstehen. Diese Effekte beruhen auf der Änderung der Gleichgewichtslagen der Atome infolge des optischen Überganges der Elektronen; sie sind mit einer Deformation des Gitters durch die optischen Elektronen verknüpft.

Äußerst wichtig ist, daß die oben angegebenen Schlußfolgerungen ohne konkrete Annahmen über das Modell des absorbierenden Zentrums, über den Typ des Kristalls (oder eines amorphen Isolators) und ohne Benutzung eines expliziten Ausdrucks für den Elektronenanteil $\psi_s(r)$ der Wellenfunktion abgeleitet wurden. Diese Ergebnisse besitzen also große Allgemeinheit und deuten auf die Existenz einer Verwandtschaft in den Absorptionsspektren der verschiedenartigen lokalen Zentren in den verschiedenen Kristallen hin. So muß z. B. im Fall großer Wärmeerzeugung beim optischen Übergang, im Fall nicht allzu kleiner Dispersion und bei Erfüllung der übrigen Kriterien für die Anwendbarkeit unserer Theorie (Adiabasiebedingung, Harmonizität der Normalschwingungen der Atome, die Möglichkeit, die quadratischen Glieder in (11) zu vernachlässigen) die Form der Absorptions- und Lumineszenzbanden stets einer GAUSSkurve ähneln, die durch einen einzigen Parameter g'' oder eine Halbwertsbreite (58) gekennzeichnet wird. Die letztere hängt mit der STOKESschen Verschiebung vermöge der Formeln (67) und (68) zusammen.

Oben behandelten wir den Fall großer Wärmeerzeugung beim optischen Übergang. Auch der entgegengesetzte Grenzfall kleiner Wärmeerzeugung, d. h. der Fall, in dem die mittlere Anzahl der beim optischen Übergang erzeugten

Schwingungsquanten $\hbar\omega$ bedeutend kleiner als Eins ist, ist der Behandlung zugänglich. In diesem Fall zeigt es sich, daß die Form des Absorptionsspektrums wesentlich von den Einzelheiten des Spektrums der Eigenfrequenzen ω_{κ} abhängt. Es besteht deshalb keine Ähnlichkeit zwischen den Absorptionsspektren im Fall verschiedener Kristalle und verschiedener Typen von Zentren; $\tau(\omega)$ ließ sich nicht durch so einfache und allgemeine Formeln ausdrücken, wie oben im Fall hoher Wärmeerzeugung. Trotzdem ließen sich allgemeine Formeln für $\tau(\omega)$ gewinnen. Um diesen Artikel nicht zu überladen, führen wir die Formeln nicht an, sondern nur den einfacheren Ausdruck für die integrale Intensität der Bande, d. h. für

$$T = \int \tau(\omega) d\omega$$

wobei das Integral über die ganze Bande erstreckt wird.

Der Index ν nummeriere diejenigen Dispersionszweige der Normalschwingungen, in denen die Anzahl der Schwingungsquanten infolge des optischen Übergangs um eine Zahl $q_{\nu} > 0$ wächst:

$$q_{\nu} = \sum_{\kappa} (n'_{\kappa\nu} - n_{\kappa\nu}).$$

\sum_{κ} bezeichnet die Summierung innerhalb eines Dispersionszweiges. Der Index λ nummeriere analog diejenigen Zweige der Normalschwingungen der Atome, in denen die Anzahl der Schwingungsquanten infolge des optischen Übergangs um $r_{\lambda} > 0$ abnimmt:

$$r_{\lambda} = \sum_{\kappa} (n_{\kappa\lambda} - n'_{\kappa\lambda}).$$

Wir betrachten eine Absorptionsbande, die durch optische Übergänge mit vorgegebenen Zahlen q_{ν} und r_{λ} erzeugt wird. Diese Bande erstreckt sich von der Frequenz

$$\omega_{\min} = \omega^0 + \sum_{\nu} q_{\nu} \omega_{\kappa\nu}^{(1)} - \sum_{\lambda} r_{\lambda} \omega_{\kappa\lambda}^{(2)} \quad (73a)$$

bis zu der Frequenz

$$\omega_{\max} = \omega^0 + \sum_{\nu} q_{\nu} \omega_{\kappa\nu}^{(2)} - \sum_{\lambda} r_{\lambda} \omega_{\kappa\lambda}^{(1)}, \quad (73b)$$

wobei $\omega_{\kappa\nu}^{(1)}$, $\omega_{\kappa\lambda}^{(1)}$ und $\omega_{\kappa\nu}^{(2)}$, $\omega_{\kappa\lambda}^{(2)}$ die kleinste und die größte Frequenz in den entsprechenden Dispersionszweigen sind. Die integrale Intensität dieser Bande beträgt

$$T(\dots q_{\nu} \dots, \dots r_{\lambda} \dots) = G_1 \prod_{\nu} \frac{\sigma_{\nu}^{q_{\nu}}}{q_{\nu}!} \prod_{\lambda} \frac{\sigma'_{\lambda} r_{\lambda}}{r_{\lambda}!}, \quad (73c)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\mu} &= \sum_{\kappa} (q_{\mu\kappa\theta_1} - q_{\mu\kappa\theta_2})^2 (\bar{n}_{\mu\kappa} + 1); \\ \sigma'_{\mu} &= \sum_{\kappa} (q_{\mu\kappa\theta_1} - q_{\mu\kappa\theta_2})^2 \bar{n}_{\mu\kappa}; \\ G_1 &= G \exp \sum_{\mu} \frac{\sigma_{\mu} + \sigma'_{\mu}}{2}; \end{aligned} \right\} \quad (73d)$$

der Index μ nummeriert sämtliche Dispersionszweige ohne Ausnahme.

In dem Spezialfall, daß nur ein einziger Zweig der Normalschwingungen $\mu = 1$ mit den optischen Elektronen mit merklicher Intensität in Wechselwirkung steht, erhält man auf der violetten Seite der Linie des rein elektronischen Überganges eine Folge nahezu äquidistanter Banden mit den integralen Intensitäten

$$T(q_1 00 \dots, 00 \dots) = G_1 \frac{\sigma_1^{q_1}}{q_1!}, \quad (73e)$$

und an der roten Seite eine entsprechende Folge von Banden mit den integralen Intensitäten

$$T(00 \dots, r_1 00 \dots) = G_1 \frac{\sigma_1^{r_1}}{r_1!}. \quad (73f)$$

Die ganzen Zahlen q_1 und r_1 stellen die Ordnungszahlen der Banden in diesen Folgen dar, und die Formeln (73e) und (73f) geben die Abhängigkeit der Intensität der Bande von ihrer Ordnungszahl sowie auch von ihrer Temperatur an.

Bei hohen Temperaturen ist $\sigma'_1 \approx \sigma_1$, und infolgedessen sind die integralen Intensitäten der Absorptionsbanden an der violetten und an der roten Seite der Linie ω^0 des rein elektronischen Überganges ungefähr spiegelbildlich zueinander.

Bei tiefen Temperaturen geht die Intensität der Banden auf der roten Seite exponentiell gegen Null, und zwar mit zunehmender Abkühlung des Kristalls immer stärker ($\sigma'_1 \rightarrow 0$); auf der violetten Seite dagegen geht die Intensität der Banden gegen einen endlichen Grenzwert.

Die Formeln (73c), (73e) und (73f) wurden in einer Arbeit des Verfassers gemeinsam mit M. A. KRIWOGLAS abgeleitet [PEKAR und KRIWOGLAS (1953)].

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß man im Falle geringer Wärmeerzeugung aus dem Absorptionsspektrum bedeutend weitgehendere Schlüsse über das Spektrum der ω_k ziehen kann als im Fall hoher Wärmeerzeugung.

5. Vergleich der berechneten Form und der Temperaturabhängigkeit der Banden mit dem Experiment

Die oben abgeleiteten theoretischen Ergebnisse hinsichtlich der Form und der Symmetrie der Absorptions- und Lumineszenzbanden gelten nur für einfache Banden, d. h. für solche, die einem einzigen Elektronenübergang $s_1 \leftrightarrow s_2$ entsprechen, wobei alle möglichen Schwingungsübergänge $n_k \rightarrow n'_k$ vorkommen können. Stellt das experimentell beobachtbare Spektrum eine Überlagerung mehrerer einfacher Banden dar, so hängt seine Form wesentlich von dem Abstand zwischen den einfachen Banden, ihrer Halbwertsbreite sowie ihrem Intensitätsverhältnis ab. Zum Vergleich eines solchen zusammengesetzten Spektrums mit der Theorie hat man es zunächst in einfache Banden zu zerlegen, was oft nur angenähert möglich ist. Beim Vergleich der Theorie mit dem Experiment hat man also solchen Fällen den Vorzug zu geben, bei denen einfache Banden oder höchstens leicht trennbare Doppelbanden zu beobachten sind.

Die Ähnlichkeit der einfachen Absorptions- und Lumineszenzbanden mit einer GAUSSKurve wurde schon lange vor der Entwicklung der Theorie von zahlreichen Experimentatoren bemerkt. Ohne uns allzusehr in die Mannigfaltigkeit des experimentellen Materials zu verlieren, geben wir hier nur einige typische Beispiele.

In Abb. 1 ist das Lumineszenzspektrum von CaWO_4 mit einer PbWO_4 -Beimischung dargestellt [MOSKWIN (1945, 1948); BRINKMANN und VLAM (1949)]. Wie aus der Figur ersichtlich, liegen die Meßpunkte gut auf einer GAUSSKurve.

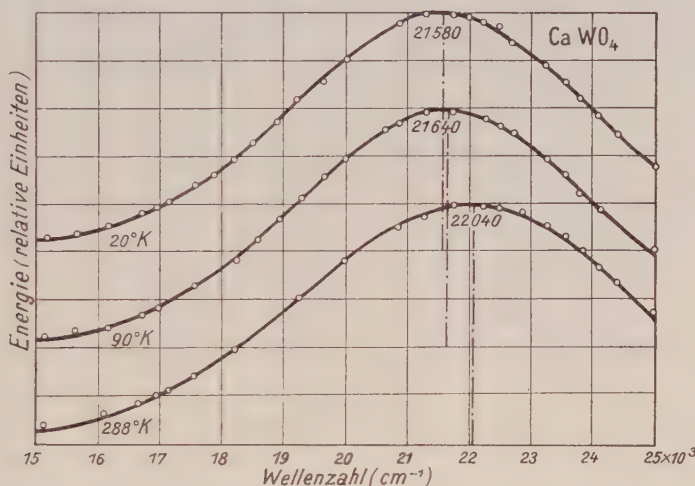


Abb. 1: Lumineszenzspektrum von CaWO_4 mit einer Beimischung von PbWO_4 bei verschiedenen Temperaturen. Wellenlänge des Anregungslichtes $\lambda = 2537 \text{ \AA}$. o: Meßwerte; ausgezogene Linien: GAUSS-kurve.

In Abb. 2 sind die entsprechenden Werte für einen MgWO_4 -Kristall dargestellt [MOSKWIN (1945, 1948), BRINKMANN und VLAM (1949), VLAM (1949)]. Abb. 3 zeigt das Lumineszenzspektrum eines ZnS-Cu -Kristalls [MOSKWIN (1945, 1948), BRINKMANN und VLAM (1949)]. Es besteht aus zwei einfachen Banden, einer grünen, der Hauptbande, die man gewöhnlich mit der Kupferbeimischung verknüpft, und einer blauen, die auf dem überschüssigen Zink beruht.

Unsere Abbildungen zeigen, daß in den entsprechenden vier Fällen das Lumineszenzspektrum gut durch Formel (52) ohne das kubische Glied im Nenner dargestellt wird. Dies bedeutet, daß das Kriterium der hohen Wärmeerzeugung gut erfüllt ist; weiter unten wird dies nochmals unabhängig bestätigt werden.

Jeder der erwähnten Lumineszenzbanden muß eine Bande der Fremdabsorption von gleicher Form und Halbwertsbreite entsprechen. Diese Absorptionsbanden fallen jedoch schon ins ultraviolette Gebiet und werden durch die Absorption der Grundsubstanz verdeckt. Bis heute gelang es nicht, mit hinreichender Genauigkeit die oben erwähnte Fremdabsorption vom

gesamten Absorptionsspektrum abzutrennen: es ist also bisher nicht möglich gewesen, das Spektrum der Fremdborption mit der Theorie zu vergleichen.

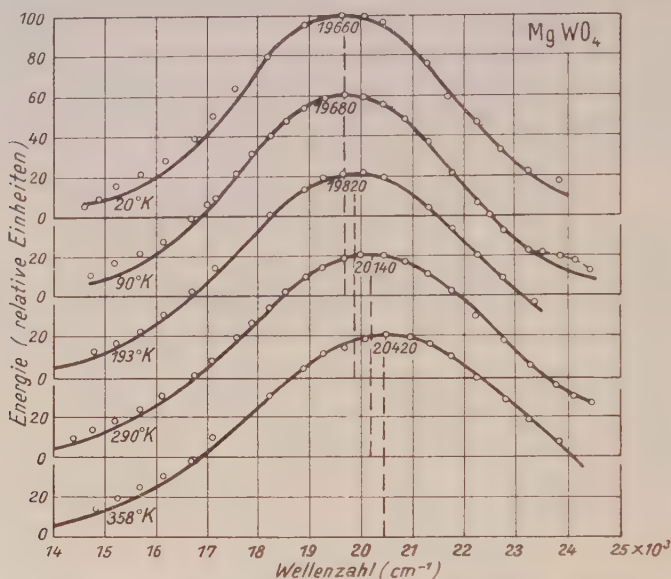


Abb. 2: Lumineszenzspektrum von MgWO_4 bei verschiedenen Temperaturen. Wellenlänge des Anregungslichts $\lambda = 2537 \text{ \AA}$. o: Meßwerte; ausgezogene Linien: GAUSSkurve.

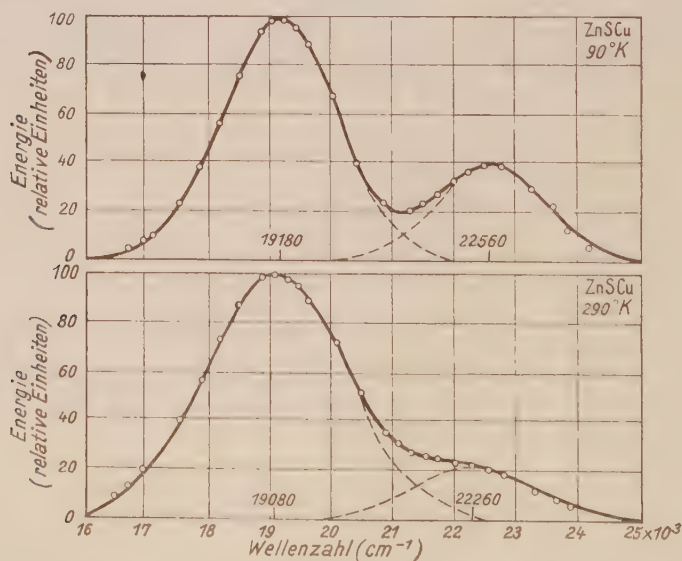


Abb. 3: Lumineszenzspektrum von ZnS.Cu . Wellenlänge des Anregungslichts $\lambda = 3650 \text{ \AA}$. o: Meßwerte; punktiert: GAUSSkurven; ausgezogene Linien: Summe der GAUSSkurven.

Zur experimentellen Bestimmung der Form der Fremdabsorptionsbanden muß man diejenigen Fälle heranziehen, in denen diese Bande in das Durchsichtigkeitsgebiet der Grundsubstanz fällt. Als klassisches Beispiel erwähnen wir die allgemein bekannten *F*-Absorptionsbanden der Ionenkristalle. Eine typische *F*-Absorptionsbande ist in Abb. 4 dargestellt [POHL (1937)].

Die Form des Spektrums wird durch die theoretischen Formeln (47), (51) gut wiedergegeben. Im Grenzfall hoher Wärmeerzeugung geht diese Formel in Formel (52) über. Die geringe Asymmetrie der Kurve (die langsamere Abnahme des Absorptionskoeffizienten an der violetten Seite) stimmt vollauf mit der Theorie überein.

Nach der theoretischen Formel (59) darf die von der Kurve $\tau(\omega)$ umschlossene Fläche nicht von der Temperatur abhängen. Dies ist tatsächlich der Fall und wurde von den Experimentatoren mehrfach festgestellt. Die Unabhängigkeit der Fläche von der Temperatur wird in Abb. 4 deutlich.

Wir gehen nun zur Behandlung der Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite der Bande über und schreiben Formel (67) folgendermaßen um:

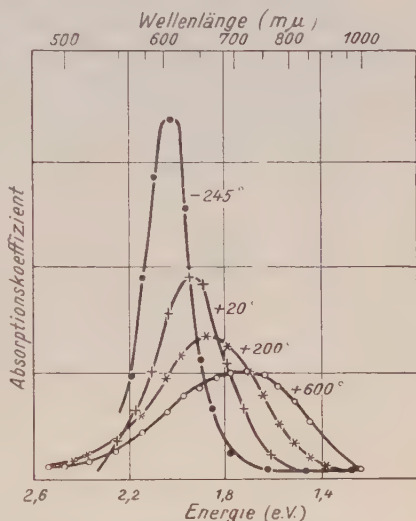


Abb. 4: *F*-Absorptionsbande von KBr bei verschiedenen Temperaturen.

$$\frac{\delta\omega}{2.354 \cdot \sqrt{\omega_0 \Delta\omega}} \cdot \sqrt{\frac{1}{\frac{\hbar\omega_0}{e k T} - 1} + \frac{1}{2}} \quad (67a)$$

Diese Formel ist anwendbar, wenn die Dispersion der Eigenfrequenzen ω_α klein ist und wenn sie alle durch die mittlere effektive Frequenz ω_0 ersetzt werden können. Genauer gesagt: es ist hinreichend, daß die Dispersion in dem Teil der Normalschwingungen klein ist, die am stärksten mit den optischen Elektronen wechselwirken. Es handelt sich um diejenigen Normalschwingungen, bei denen infolge eines optischen Überganges die größte Verschiebung $q_{\alpha s_1} - q_{\alpha s_2}$ eintritt.

In Abb. 5 stellt die ausgezogene Kurve die Größe (67a) dar.

Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, daß bei den tiefsten Temperaturen $\delta\omega$ und infolgedessen auch die gesamte Form der Bande temperaturunabhängig ist; dies steht im Einklang mit zahlreichen experimentellen Daten. Im Gebiet mittlerer Temperaturen, für die $0.3 \leq \frac{k T}{\hbar \omega_0} \leq 1.8$ ist, hängt $\delta\omega$ nahezu linear von der Temperatur ab. Mit wachsender Temperatur nähert sich die ausgezogene Kurve asymptotisch der punktierten Kurve $\sqrt{\frac{k T}{\hbar \omega_0}}$. Die letztere

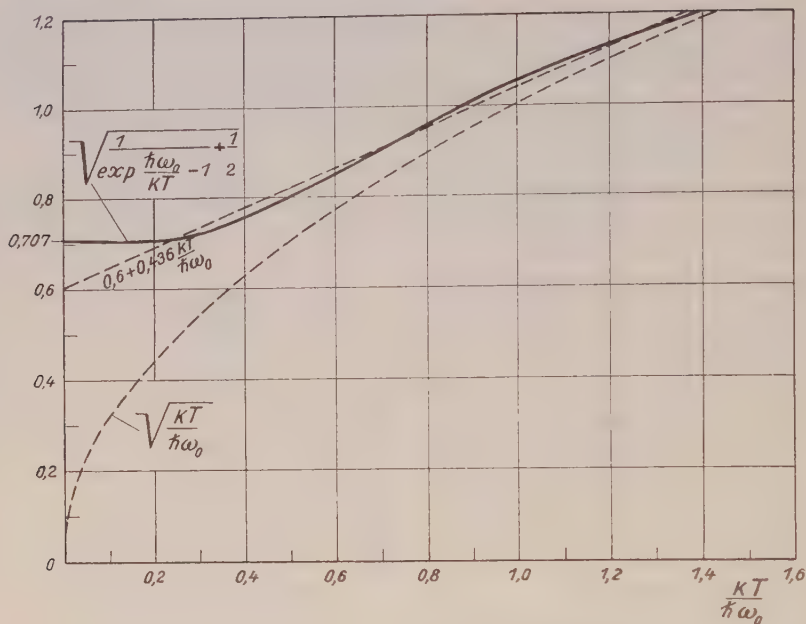


Abb. 5: Die ausgezogene Kurve stellt die Funktion $\sqrt{\frac{1}{e^{\frac{h\omega_0}{kT}} - 1} + \frac{1}{2}}$ dar, die punktierte Kurve die Funktion $\sqrt{\frac{kT}{h\omega_0}}$, die punktierte Gerade $0,6 + 0,436 \frac{kT}{h\omega_0}$.

gibt die Formel (68) wieder, die im Fall beliebiger Dispersion und hoher Temperatur anwendbar ist.

Im Fall der Ionenkristalle mit einem Gitter vom Steinsalzttyp stehen die longitudinalen Polarisations-schwingungen in stärkster Wechselwirkung mit den optischen Elektronen. Die entsprechenden Frequenzen ω_0 für die Alkalihalogenidkristalle wurden von K. B. TOLPYGO (1950) aus Daten über Absorption und Dispersion des Ultrarotlichts in diesen Kristallen bestimmt. Für KBr ergab sich $\hbar\omega_0 = 0,020$ eV.

Die Anwendung der Formel (67a) auf die F -Absorptionsbande des KBr und den Vergleich der Ergebnisse mit dem Experiment ist in Tabelle I dargestellt¹⁾.

Die STOKESSche Verschiebung $\Delta\omega$ wurde hier durch Vergleich des berechneten und des beobachteten $\delta\omega$ bei Zimmertemperatur bestimmt. (Unten im § 7 wird $\Delta\omega$ theoretisch berechnet.) Die Übereinstimmung der berechneten

Tabelle I

$$2,354 \hbar \sqrt{\omega_0 \Delta\omega} = 0,323 \text{ eV}$$

T° K	$\hbar\delta\omega$ in eV	
	berechnet	gemessen
28	0,23	0,22
293	0,37	0,37
473	0,48	0,49
873	0,63	0,66

¹⁾ Ann. d. dtsh. Red.: Zur Theorie der F -Zentren-Absorption vgl. auch DEXTER, Phys. Rev. **83**, 435, 1951.

und der gemessenen $\delta\omega$ bei drei anderen Temperaturen dient zur Bestätigung der Theorie. Entsprechende Ergebnisse erhält man auch für die F -Banden anderer Alkalihalogenidkristalle.

In Abb. 6 ist die beobachtete [VLAM (1949)] Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite der Lumineszenzbanden für die oben erwähnten Kristalle CaWO_4 und MgWO_4 dargestellt. Der Verlauf der experimentellen Kurven stimmt qualitativ mit der in Abb. 5 dargestellten theoretischen Kurve überein. Zum Zwecke eines genaueren quantitativen Vergleichs der Kurven muß man die Eigenfrequenzen der longitudinalen Polarisationschwingungen der Ionen in diesen Kristallen kennen. Der Vergleich der Abb. 6 mit Abb. 5 zeigt, daß für die beiden erwähnten Wolframate Temperaturen über 400°K schon zum Gebiet der hohen Temperaturen gehören, für die man an Stelle

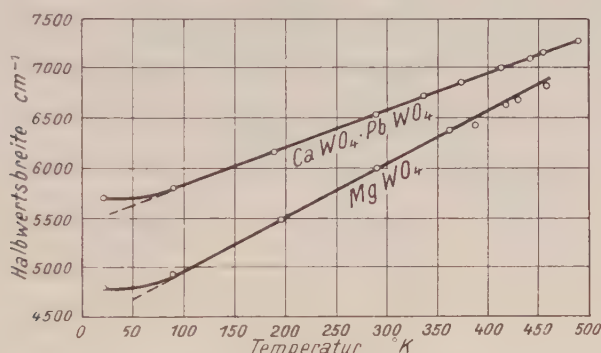


Abb. 6: Abhängigkeit der Halbwertsbreite der Lumineszenz von der Temperatur bei CaWO_4 und MgWO_4 .

der Formel (67) die Formel (68) verwenden kann. Die letztere gibt zwar einen etwas zu kleinen Wert für $\delta\omega$ (wie durch Vergleich der punktierten und der ausgezogenen Kurve in Abb. 5 ersichtlich ist); sie hat jedoch den Vorzug, daß in ihr die Frequenzen der Atomschwingungen überhaupt nicht vorkommen: man braucht nur die STOKESsche Verschiebung $\Delta\omega$ zu kennen.

Zur Bestimmung von $\Delta\omega$ für MgWO_4 verwenden wir die Experimente, bei denen in einer und derselben Kristallprobe sowohl das Lumineszenzspektrum als auch das entsprechende Anregungsspektrum gemessen wurden [FRONDA (1944)]. Nach diesen Messungen liegt das Anregungsmaximum in der Nähe von 4,8 eV und das Lumineszenzmaximum bei 2,3 eV. Die STOKESsche Verschiebung beträgt also $\hbar\Delta\omega = 2,5\text{ eV}$. Berechnen wir den Absolutwert von $\delta\omega$ bei der Temperatur 451°K nach Formel (68), so erhalten wir $\hbar\delta\omega_{\text{ber}} = 0,74\text{ eV}$. Der entsprechende gemessene Wert ist [VLAM (1949)]:

$$\hbar\delta\omega_{\text{gem}} = 0,84\text{ eV}.$$

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment muß als gut angesehen werden, besonders wenn man bedenkt, daß die Formel (68) einen zu kleinen Wert für $\delta\omega$ liefert.

Die mittlere Wärmeerzeugung beim optischen Übergang beträgt nach Formel (70) $\frac{\hbar\Delta\omega}{2}$. Für die F -Absorptionsbanden des KBr-Kristalls beträgt sie 0,5 eV, also 25 Quanten der Polarisations-schwingungen der Ionen¹⁾. Wir haben es also tatsächlich mit einem Fall hoher Wärmeerzeugung zu tun. Von der gleichen Größenordnung ist die Wärmeerzeugung bei der F -Absorption auch in den anderen Alkalihalogenidkristallen. Bei MgWO_4 betrug die mittlere Wärmeerzeugung für die oben betrachteten optischen Übergänge 1,2 eV: das bedeutet ebenfalls eine hohe Wärmeerzeugung (bei ziemlich wahrscheinlichen Annahmen über die Größe von $\hbar\omega_{\text{K}}$). Im letzten Fall ist die Wärmeerzeugung höher als die halbe Energie des emittierten Quants.

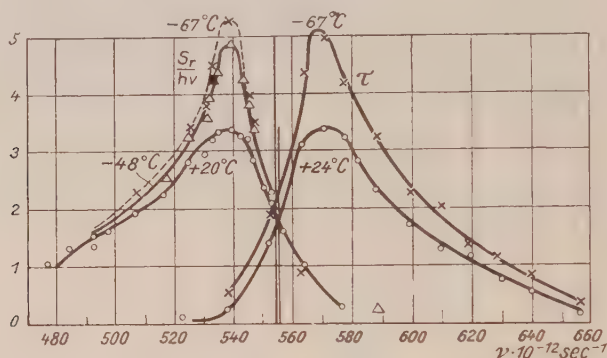


Abb. 7: Symmetrie der Absorptions- und Lumineszenzspektren einer Lösung von Rhodamin 6 G extra in Äthylalkohol bei verschiedenen Temperaturen (nach LJOWSCHIN).

In Abb. 7 sind die Absorptions- und Emissionsspektren von Molekülen des Rhodamins 6 G extra, gelöst in Äthylalkohol, dargestellt. Diese Abbildung demonstriert ausgezeichnet die LJOWSCHINSche Symmetrie [LJOWSCHIN (1951, Seite 99)]. Aus der Symmetrie folgt, daß die Absorptions- und Lumineszenzbanden einfach sind. Bei Zimmertemperatur beträgt die Halbwertsbreite beider Banden 0,22 eV. Die STOKESsche Verschiebung beträgt 0,135 eV. Berechnen wir nach Formel (67) die mittlere effektive Frequenz der Atom-schwingungen, die am stärksten mit dem optischen Elektron wechselwirken so erhalten wir

$$\hbar\omega_0 = 0,13 \text{ eV.}$$

Die mittlere Wärmeerzeugung beträgt etwa 0,07 eV, also weniger als $\hbar\omega_0$. In unserem Beispiel ist also das Kriterium der hohen Wärmeerzeugung verletzt. Hierdurch erklärt sich auch die starke Abweichung der Form der Bande von der GAUSSkurve²⁾.

¹⁾ Anm. d. deutsch. Red.: HUANG und RHYs l. c. finden 22 Quanten. Sie kritisieren das stark abweichende Ergebnis von MUTO, Progr. Theor. Phys. 4, 181, 1949.

²⁾ Anm. d. deutsch. Red.: Zu diesem Problemkreis vgl. auch das Buch von E. I. ADIROWITSCH: Einige Fragen zur Theorie der Lumineszenz der Kristalle, Akademie-Verlag Berlin 1953.

16. Der Fall der Ionenkristalle und großer Radien der Elektronenzustände

Die oben dargelegten Ergebnisse wurden ohne konkrete Annahmen über das Modell des lichtabsorbierenden Zentrums und ohne eine explizite Darstellung der Wellenfunktion $\psi_s(r)$ der Elektronen gewonnen. Zur theoretischen Lösung vieler wichtiger Probleme muß man jedoch ein Modell des Zentrums und der Kristallstruktur vorgeben und einen expliziten Ausdruck für $\psi_s(r)$ finden. Zu diesen Problemen gehören: die Berechnung der Frequenz des rein elektronischen Überganges ω_0 , die theoretische Berechnung der Wärmeerzeugung und der STOKESschen Verschiebung, die Berechnung der thermischen Anregungsenergie und der thermischen Dissoziationsenergie der Elektronen des Zentrums usw.

Unten werden die Ionenkristalle mit kubischem Gitter behandelt, deren Elementarzelle aus zwei Ionen besteht. Viele Ergebnisse gelten auch für beliebige isotrop polarisierbare Ionenkristalle und polare Flüssigkeiten.

Von den verschiedenen Typen der Normalschwingungen stehen die longitudinalen Polarisationschwingungen in stärkster Wechselwirkung mit den Elektronen. Die Wechselwirkung der akustischen und der transversalen Polarisationschwingungen mit den Elektronen vernachlässigen wir. Diese Schwingungen werden also als konservatives abgeschlossenes Untersystem abgetrennt, und man kann sie in der Folge weglassen. Nehmen wir den Radius $|\psi_s|^2$ der Wolke der Elektronen als hinreichend groß an, so können wir den Kristall als dielektrisches träge polarisierbares Kontinuum auffassen. $\mathfrak{P}(r, t)$ sei der Anteil des Vektors der spezifischen Polarisation des Dielektrikums, der zu den longitudinalen Polarisationschwingungen gehört. Dann läßt sich die potentielle Energie der Wechselwirkung der Elektronen des Zentrums untereinander und mit den Ionen folgendermaßen schreiben:

$$V(r, q) = \sum_i W(r_i) + \sum_i W'(r_i) + \frac{e^2}{n^2} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} - e \sum_i \int \frac{\mathfrak{P}(r') (r' - r_i)}{|r' - r_i|^3} d\tau'. \quad (74)$$

Hierbei ist $W(r)$ das übliche periodische Potential des Elektrons in einem Kristall mit unbeweglichen Ionen, $W'(r)$ die lokale Änderung des periodischen Potentials, die von der Störung (dem Zentrum) hervorgerufen wird, i und j sind die Nummern der optischen Elektronen des Zentrums und r_{ij} der Abstand zwischen ihnen, n^2 ist das Quadrat des Brechungsindex und spielt die Rolle der Dielektrizitätskonstanten für die Polarisation der stark gebundenen Elektronen des Dielektrikums. Das letzte Glied in (74) ist die Wechselwirkungsenergie des Elektrons mit dem trägen Anteil der Polarisation des dielektrischen Kontinuum.

Die Polarisation des Dielektrikums läßt sich in einen trägheitslosen und einen trägen Anteil aufteilen. Der erstere stellt die Polarisation des Kristalls dar, bei der die Ionen in ihren Gitterpunkten bleiben. Diese Polarisation beruht auf der Deformation der Elektronenschalen des Dielektrikums; sie tritt allein auf (d. h. ohne den trägen Anteil) bei einem äußeren Feld, dessen Frequenz größenordnungsmäßig zwischen den ultraroten Eigenfrequenzen der Ionenschwingungen und den charakteristischen Frequenzen der gebundenen Elektronen des Dielektrikums liegt. Die oben erwähnten schwach

gebundenen optischen Elektronen des Zentrums sowie auch die Leitungselektronen, die sich durch den Kristall bewegen, erzeugen ein Feld mit eben dieser Frequenz und rufen infolgedessen die trägheitslose Polarisierung der Ionen hervor. Diese Polarisierung folgt trägheitslos der Bewegung des Elektrons, das sie erzeugt: infolgedessen wirkt auf das Elektron eine Zusatzkraft von der Periodizität des Gitters. Wir nehmen an, diese Kraft sei bereits in dem periodischen Potential $W(r)$ einbegriffen, das in Formel (74) auftritt. Unter dem trägen Anteil der Polarisierung verstehen wir die Polarisierung, die auf den Verschiebungen der Ionen aus ihren Gitterpunkten beruht. Sie setzt sich zusammen aus den Dipolmomenten, die den Ionenverschiebungen entsprechen, und aus dem Teil der Polarisierung der gebundenen Elektronen, der durch diese Ionenverschiebung erzeugt wird. Eben um diese träge Polarisierung handelt es sich, wenn von den (thermischen) Polarisierungseigenschwingungen der Ionen die Rede ist. Eine träge Polarisierung kann man im Kristall erzeugen, wenn man zunächst ein äußeres elektrisches Feld langsam einschaltet, und es dann so schnell wieder ausschaltet, daß zwar die Ionen keine Zeit haben, ihren Ort zu verändern, die stark gebundenen Elektronen aber imstande sind, während des Schaltens ihre Polarisierung zu ändern. Die Polarisierung, die gleich nach diesem Abschalten des Feldes im Kristall verbleibt, stellt den trägen Anteil der Polarisierung dar. Variiert die elektrostatische Induktion $\mathfrak{D}(r)$ des eingeschalteten Feldes räumlich hinreichend langsam (ändert sie sich auf Entfernungen von der Größenordnung der Gitterkonstanten nur wenig), so kann man die makroskopische Elektrodynamik anwenden. Beim langsamen Einschalten des Feldes entsteht dann eine Gesamtpolarisierung

$$\mathfrak{P}_{\text{ges}} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi\varepsilon} \mathfrak{D} \quad (75)$$

(ε ist die Dielektrizitätskonstante des Kristalls).

Beim plötzlichen Abschalten des Feldes beträgt die Änderung der Polarisierung

$$\delta \mathfrak{P} = -\frac{n^2 - 1}{4\pi n^2} \mathfrak{D}. \quad (76)$$

Die verbleibende träge Polarisierung beträgt also

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_{\text{ges}} + \delta \mathfrak{P} = \frac{c_0}{4\pi} \mathfrak{D}, \quad (77)$$

mit

$$c_0 = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon}. \quad (78)$$

Die potentielle Energie der trägen Polarisierung des Kristalls ist leicht zu berechnen als die Arbeit, die das Feld \mathfrak{D} beim langsamen Einschalten und plötzlichen Abschalten leistet. Diese potentielle Energie beträgt

$$U_p = \frac{2\pi}{c_0} \int \mathfrak{P}^2 d\tau. \quad (79)$$

Das Integral erstreckt sich über das gesamte Kristallvolumen.

Wir müssen betonen, daß das letzte Glied in Formel (74) die potentielle Energie der Wechselwirkung der Elektronen allein mit dem trägen Anteil der Kristallpolarisation $\mathfrak{P}(\mathbf{r}, t)$ darstellt. Die Wechselwirkung mit der trägheitslosen Polarisation ist, wie schon gesagt, in das erste Glied der Formel (74) mit einbegriffen.

Für die weiteren Rechnungen muß man die Normalkoordinaten der Schwingungen des Dielektrikums explizit einführen. Hierzu entwickeln wir die träge Polarisation in eine trigonometrische Reihe von der Form

$$\mathfrak{P}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\kappa} \frac{\kappa}{|\kappa|} P_{\kappa}(t) \chi_{\kappa}(\mathbf{r}), \quad \chi_{\kappa}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{L^3}} \begin{cases} \cos \kappa \mathbf{r} & \text{für } \kappa_x < 0 \\ \sin \kappa \mathbf{r} & \text{für } \kappa_x \geq 0 \end{cases} \quad (80)$$

(L ist die Abmessung des kubischen Grundgebietes, in dem χ_{κ} orthonormiert ist). Hier und im folgenden ist κ ein dreidimensionaler Vektor. Als Normalkoordinaten kann man bekanntlich die Entwicklungskoeffizienten P_{κ} verwenden. Die Energie der Eigenschwingungen des Dielektrikums wird dann folgendermaßen dargestellt:

$$\sum_{\kappa} \frac{2\pi}{c_{\kappa}} \left(P_{\kappa}^2 + \frac{1}{\omega_{\kappa}^2} \dot{P}_{\kappa}^2 \right). \quad (81)$$

Hierbei sind ω_{κ} die Eigenfrequenzen der Schwingungen und c_{κ} positive Konstante. Für die langwelligen Schwingungen, bei denen sich die Polarisation räumlich langsam ändert, muß das erste Glied in Formel (81) — die potentielle Energie der Ionen — mit der Größe (79) übereinstimmen. Hieraus folgt, daß bei $\kappa \rightarrow 0$ die Größe c_{κ} gegen die Konstante c_0 geht, die in Formel (78) vorkommt.

Um den in § 2 entwickelten mathematischen Apparat unmittelbar anwenden zu können, muß man die Normalkoordinaten so normieren, daß der Energieoperator (81) die Form

$$\frac{1}{2} \sum \hbar \omega_{\kappa} \left(q_{\kappa}^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_{\kappa}^2} \right). \quad (82)$$

annimmt. Zu diesem Zweck muß man setzen

$$q_{\kappa} = \sqrt{\frac{4\pi}{\hbar \omega_{\kappa} c_{\kappa}}} P_{\kappa}. \quad (83)$$

Die Formel (74) geht ebenfalls in Formel (7) über, wenn man setzt¹⁾

$$V_0(\mathbf{r}) = \sum_i [W(\mathbf{r}_i) + W'(\mathbf{r}_i)] + \frac{e^2}{n^2} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (84)$$

$$V_{\kappa}(\mathbf{r}) = -e \sqrt{\frac{\hbar \omega_{\kappa} c_{\kappa}}{4\pi}} \sum_i \int \frac{\chi_{\kappa}(\mathbf{r}') (\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i|^3} d\tau'. \quad (85)$$

¹⁾ Anm. d. dtsh. Red.: r ist Abkürzung für alle r_i ; s. S. 372.

Die weiteren Rechnungen führen direkt zu den Formeln in § 2. Nach Formel (13) erhalten wir nämlich

$$V_{\kappa s} = - \sqrt{\frac{\hbar \omega_{\kappa} c_{\kappa}}{4 \pi}} D_{\kappa s}, \quad (86)$$

wobei

$$D_{\kappa s} = \int \mathfrak{D}_s(\mathbf{r}') \frac{\kappa}{|\kappa|} \chi_{\kappa}(\mathbf{r}') d\tau', \quad (87)$$

und

$$\mathfrak{D}_s = \mathfrak{D}_s(\mathbf{r}', \psi_s) = \sum_i \int \frac{|\psi_s(\mathbf{r})|^2 (\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i|^3} d\tau_1 \dots d\tau_i \dots d\tau_N. \quad (88)$$

ist. Der Vektor \mathfrak{D}_s ist die elektrostatische Induktion, die durch die $|\psi_s|^2$ -Wolke der optischen Elektronen erzeugt wird. Der Skalar $D_{\kappa s}$ ist der Entwicklungskoeffizient für die Entwicklung von \mathfrak{D}_s in eine trigonometrische Reihe von der Form (80).

Setzen wir (86) in (28) ein, so erhalten wir

$$J[\psi_s] = \int \psi_s^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + V_0(r) \right] \psi_s(r) dr - \frac{1}{8\pi} \sum_{\kappa} c_{\kappa} D_{\kappa s}^2. \quad (89)$$

Die Wellenfunktion ψ_s der optischen Elektronen wird durch Extremumbildung des Funktional (89) bestimmt.

Ist der effektive Radius der $|\psi_s|^2$ -Wolke der optischen Elektronen hinreichend groß (beispielsweise so groß wie die Gitterkonstante oder größer), so kann man in dem Funktional (89) folgende Vereinfachungen vornehmen: Unter Benützung der Methode der effektiven Masse des Elektrons im Kristall¹⁾ (PEKAR (1946a, 1951)) kann man in der HAMILTONfunktion das periodische Potential $W(\mathbf{r}_i)$ fortlassen, wobei man gleichzeitig die Elektronenmasse m durch eine bestimmte effektive Masse μ ersetzt. Ferner ist, weil bei großen Radien der Zustände die Induktion \mathfrak{D}_s eine langsam veränderliche Funktion der Koordinaten ist, ihr FOURIER-Koeffizient $D_{\kappa s}$ nur für die langwelligen Oberschwingungen von Bedeutung, also für kleine $|\kappa|$. Im letzten Glied des Ausdrucks (89) überwiegen also in der Summe die Glieder mit kleinem $|\kappa|$. In diesem Fall kann man den Koeffizienten c_{κ} mit seinem Grenzwert c_0 vor das Summenzeichen ziehen. Infolge dieser Vereinfachungen kann man das Funktional (89) folgendermaßen schreiben:

$$J[\psi_s] = \int \psi_s^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_i \Delta_i + \sum_i W'(\mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{n^2} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi_s(r) dr - \frac{c_0}{8\pi} \int \mathfrak{D}^2[\mathbf{r}', \psi_s] d\tau'. \quad (90)$$

Nachdem wir $\psi_s(r)$ durch Extremumbildung des Funktional (90) gefunden haben, müssen wir nach den Formeln (88), (87) und (86) entsprechend auch

¹⁾ Anm. d. dtsh. Red.: Zu dieser Methode s. ADAMS, Phys. Rev. **85**, 41, 1952 und WINSTON, Phys. Rev. **89**, 317, 1952.

\mathcal{D}_s , $D_{\times s}$ und $\Gamma_{\times s}$ berechnen. Diese Rechnungen müssen sowohl für den Ausgangs- als auch für den Endzustand des optischen Übergangs ausgeführt werden. Dann kann man nach Formel (70) die Gleichgewichtslagen der Ionen $q_{\times s_1}$ und $q_{\times s_2}$ berechnen, ferner nach den Formeln (53), (54), (57) und (58) die Hauptparameter der Absorptionsbande: Die Lage des Maximums, den Maximalwert des Absorptionskoeffizienten τ_m , die Halbwertsbreite der Bande $\delta\omega$. Die STOKESsche Verschiebung 4ω und die Wärmeerzeugung beim optischen Übergang werden nach Formel (70) berechnet. Bei diesen Rechnungen kann man ω_{\times} näherungsweise durch ω_0 ersetzen, denn in den Ionenkristallen des betrachteten Typs gibt es stets einen Zweig longitudinaler Polarisationschwingungen, in dem die Dispersion der Frequenzen ω_{\times} gewöhnlich gering ist. Außerdem spielen bei großen Radien der Elektronenzustände in sämtlichen oben angegebenen Formeln die Glieder mit kleinen $|z|$ die Hauptrolle.

Die Frequenz ω^0 des reinen Elektronenübergangs und die thermische Anregungsenergie W_{12} werden nach den Formeln (31) und (73) berechnet. Das oben umrissene Programm der Rechnungen ist für alle Typen lokaler Zentren gemeinsam. Vom Typ des Zentrums, d. h. von seinem Modell, hängt nur die Form des Potentials $W'(\mathbf{r}_i)$ und die Anzahl der optischen Elektronen ab. Bis heute wurden drei Typen lokaler Zentren durchgerechnet¹⁾:

1. Die F -Zentren [PEKAR (1950a), PEKAR und DEIGEN (1948)]. Eine Begründung des Modells der F -Zentren wird von PEKAR (1947) gegeben. In diesem Fall gibt es ein optisches Elektron:

$$W'(\mathbf{r}_1) = -\frac{ze^2}{\varepsilon|\mathbf{r}_1|}; \quad (91)$$

2. Die F' -Zentren wurden vom Verfasser gemeinsam mit O. F. TOMASSEWITSCH untersucht [PEKAR und TOMASSEWITSCH (1951, 1952); TOMASSEWITSCH (1951, 1952)]. In diesem Fall gibt es zwei optische Elektronen. W' stellt ebenso wie im vorhergehenden Fall das Potential eines anziehenden COULOMBSchen Zentrums dar:

$$W'(\mathbf{r}_i) = -\frac{ze^2}{\varepsilon|\mathbf{r}_i|}; \quad i = 1, 2. \quad (92)$$

3. Die F_2 -Zentren, d. h. gepaarte F -Zentren, die miteinander wechselwirken und im Kristall eine Art zweiatomiges Molekül bilden, wurden von M. F. DEIGEN (1951) untersucht. Auch in diesem Fall gibt es zwei optische Elektronen:

$$W'(\mathbf{r}_i) = -\frac{ze^2}{\varepsilon} \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_i|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{a}|} \right), \quad (93)$$

wobei \mathbf{a} der Abstand zwischen den positiven Zentralladungen der F -Zentren ist. Der Kürze halber behandeln wir hier nicht alle drei der oben erwähnten

¹⁾ Anm. d. dtsh. Red.: Modelle für F -Zentren behandeln auch KRUMHANSL und SCHWARTZ, Phys. Rev. **89**, 1154, 1953; PINCHERLE, Proc. Phys. Soc. (A) **64**, 648, 1951; SIMPON, Proc. Roy. Soc. (A) **197**, 269, 1949. Dort weitere Zitate.

Typen von Zentren, sondern erörtern nur die Theorie der F -Zentren als typisches Beispiel.

7. Theorie der F -Zentren und Vergleich mit dem Experiment

Eine Variante der Theorie der F -Zentren, in der die Bewegung des Elektrons quantenmechanisch, die der Ionen dagegen klassisch behandelt wird, wurde vom Verfasser gemeinsam mit M. F. DEIGEN entwickelt [PEKAR (1947), PEKAR und DEIGEN (1948)¹]. Die Energieterme und Wellenfunktionen des Elektrons im F -Zentrum wurden bestimmt; es gelang jedoch nicht, die Form der F -Absorptionsbande, ihre Temperaturabhängigkeit und ihre Halbwertsbreite abzuleiten. Diese Variante der Theorie entspricht dem oben umrissenen allgemeinen Rechenschema nicht ganz. Wir werden auf sie deshalb nicht näher eingehen.

Hier stellen wir kurz die Ergebnisse einer späteren Arbeit des Verfassers zusammen [PEKAR (1950a, 1951)], in der die F -Zentren nach dem im vorigen Paragraphen entwickelten allgemeinen Rechenschema behandelt werden. Der Grundzustand des Elektrons wird durch absolute Minimumsbildung des Funktional (90), (91) mit Hilfe einer direkten Variationsmethode bestimmt. Die Wellenfunktion des Elektrons wird durch den Ausdruck

$$\psi_{s_1} = \frac{a^{3/2}}{\sqrt{4\pi}} (1 + ar) e^{-ar} \quad (94)$$

approximiert. Der Parameter a wird so gewählt, daß $J[\psi_{s_1}]$ ein Minimum wird. Es ergibt sich

$$a = \frac{\mu e^2}{2 \hbar^2} \left(\frac{3z}{\varepsilon} + c_0 \right), \quad (95)$$

$$J_{s_1} = - \frac{\mu e^4}{2 \hbar^2} \left(\frac{z}{\varepsilon} + \frac{c_0}{3} \right)^2. \quad (96)$$

Auch andere Approximationen für ψ_{s_1} wurden durchprobiert [PEKAR und DEIGEN (1948)], jedoch erwies sich die Näherungsformel (94) als die günstigste; sie führt zum tiefsten Wert für das Funktional $J[\psi_{s_1}]$. Von den angeregten Zuständen des Elektrons wurde derjenige berechnet, in den der optische Übergang des Elektrons mit größter Wahrscheinlichkeit erfolgt. Die Wellenfunktion dieses Zustandes wurde durch den Ausdruck

$$\psi_{s_2} = \frac{8}{\sqrt{2\pi}} (a\beta)^{5/2} r e^{-2a\beta r} \cos \vartheta \quad (97)$$

approximiert. Diese Funktion ist orthogonal zu der Funktion (94) des Grundzustandes, wie das in der direkten Variationsmethode auch sein muß. Der Parameter β wurde aus der Bedingung des absoluten Minimums von $J[\psi_{s_2}]$ bestimmt. Die Rechnungen von G. J. SILBERMANN (1949a) für den Fall $z = 1$ ergaben

$$2\beta = \frac{1 + 0.3914 \varepsilon c_0}{3 + \varepsilon c_0}. \quad (98)$$

$$J_{s_2} = -\frac{\mu e^4}{8 \hbar^2} \left(\frac{1}{\varepsilon} + 0,3914 c_0 \right)^2. \quad (99)$$

Die weiteren Rechnungen wurden ohne neue Näherungsansätze nach den allgemeinen Formeln des vorigen Paragraphen durchgeführt.

Die Theorie enthält vier Parameter: ε , n , ω_0 und μ . Diese Parameter sind nicht nur spezifisch für die F -Zentren, die Polaronen (siehe unten) und die übrigen lokalen Zentren, sondern charakterisieren auch den Idealkristall ohne lokale Elektronenzustände. Die Parameterwerte lassen sich also unabhängig von den oben behandelten Erscheinungen durch Untersuchung verschiedener Eigenschaften der Idealkristalle bestimmen. Insbesondere gehen die Parameter ε , n und ω_0 wesentlich in die Formel ein, die die Dispersion des Lichts im Idealkristall beschreibt, und lassen sich aus den experimentellen Dispersionskurven bestimmen, falls diese bekannt sind. Dagegen gibt es bis heute keine zuverlässige Methode zur unabhängigen Bestimmung des Parameters μ . Die effektive Masse des Elektrons bleibt also der einzige unbekannte Parameter der Theorie. Weiter unten wird μ durch Vergleich der berechneten Abzisse (Frequenz) des Maximums ω_m der F -Absorptionsbande mit dem entsprechenden experimentell gemessenen Wert bestimmt.

Tabelle II gibt einen Vergleich der berechneten mit den experimentell gemessenen thermischen Dissoziationsenergien der F -Zentren¹⁾. Diese Werte

Tabelle II

	ε	n^2	$\hbar \omega_m^{\text{ber}} - \hbar \omega_m^{\text{gem}}$ eV	$\frac{\mu}{m}$	W^{ber} eV	W^{gem} eV
Cu ₂ O	9	4	0,62	1,81	0,51	0,5—0,6
NaCl	5,8	2,33	2,65	2,78	2,2	1,9
NaBr	6,39	2,6	2,29	2,96	1,9	1,6
NaJ	6,6	2,91	2,1	3,25	1,8	1,5
KCl	4,78	2,175	2,19	1,85	2,0	2,0
KBr	4,81	2,36	1,96	1,87	1,8	1,7
KJ	5,2	2,65	1,8	2,11	1,7	1,7
RbCl	5,2	2,18	1,98	1,78	1,7	1,7
RbBr	5,16	2,36	1,71	1,70	1,5	1,4
RbJ	5,58	2,6	1,59	1,89	1,4	1,3

wurden an Hand der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Kristalle bestimmt, in denen die F -Zentren als Spender für die Ladungsträger wirkten. Der Beweis dafür, daß in diesen Kristallen tatsächlich die F -Zentren die Spender für die Ladungsträger darstellen, liegt in dem Umstand, daß eine Entfernung der F -Zentren aus dem Kristall zu einer Abnahme der

¹⁾ Anm. d. deutsch. Red.: Andere Arbeiten zu diesem Problem: GOODMAN, LAWSON und SCHIFF, Phys. Rev. **71**, 191, 1947; KUBO, Phys. Rev. **86**, 929, 1952 sowie HUANG und RHYS l. c.

elektrischen Leitfähigkeit um viele Größenordnungen führt. In den betrachteten Kristallen wird die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit gut durch die Formel

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{W}{2kT}} \quad (100)$$

wiedergegeben. Der hier auftretende Parameter W läßt sich experimentell leicht bestimmen. Ihn meinen wir, wenn wir von dem experimentellen Wert der thermischen Dissoziationsenergie der F -Zentren sprechen. In der Tabelle II sind die Werte W^{gem} aufgeführt, die SMAKULA (1934) für die Alkalihalogenidkristalle erhielt.

In der ersten Spalte der Tabelle II sind die Werte für das Cu_2O angegeben. Hier bildet das F -Zentrum ein positives „Leitfähigkeitsloch“, das sich in der

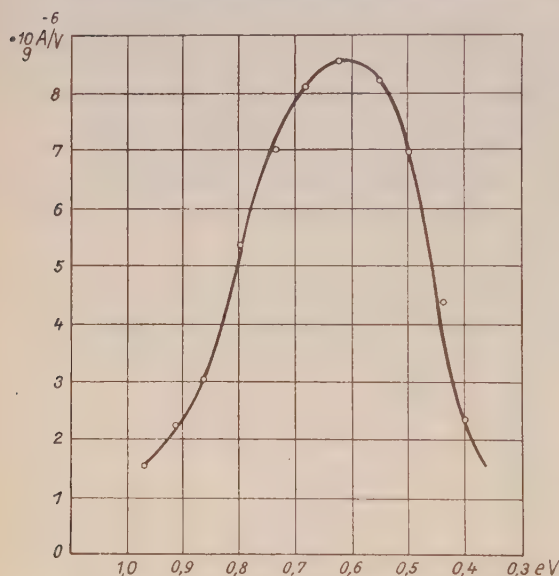


Abb. 8: Spektrale Verteilung der Photoleitfähigkeit von Cu_2O , die auf überschüssigem Sauerstoff beruht.

zationsenergie streuen etwas. In Tabelle II sind die Angaben von ENGELHARD (1933) benutzt, weil sie an denselben Cu_2O -Proben gewonnen wurden und sich auf die gleichen Zentren beziehen wie die spektralen Messungen von SCHÖNWALD.

Die in der Tabelle II angegebenen berechneten Werte der thermischen Dissoziationsenergie wurden unter der Voraussetzung abgeleitet, daß sich infolge der Dissoziation des F -Zentrums ein freies Polaron bildet (siehe unten), und daß das F -Zentrum kein Ladungsträger ist [PEKAR (1950a, 1951)].

Nähe eines leeren Kupfergitterpunkts lokalisiert hat. Das Absorptionsspektrum des F -Zentrums im Cu_2O liegt im Ultraroten. Diese Absorption ist verbunden mit einer Photoleitfähigkeit. SCHÖNWALD (1932) untersuchte die spektrale Verteilung dieser Photoleitfähigkeit; seine Ergebnisse sind in Abb. 8 dargestellt.

Das Maximum der Kurve entspricht einer Energie des Lichtquants von 0,62 eV. Die Kurve hat die typische Glockenform, die auch für die F -Zentren in Alkalihalogenidkristallen kennzeichnend ist [GYULAI (1925); ARSENEWA (1926)].

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit im Cu_2O wurde von vielen Forschern untersucht¹⁾. Die gewonnenen

Werte für die thermische Disso-

¹⁾ Anm. d. deutsch. Red.: Neueste Messungen: BLANKENBURG und SCHUBART, Ann. d. Physik 12, 281, 1953. Dort weitere Zitate.

Die zur Berechnung notwendigen Werte der Parameter ε , n und ω_0 wurden aus den experimentellen Dispersionskurven für die betreffenden Kristalle entnommen. Für die Alkalihalogenidkristalle wurden diese Parameter von K.G. TOLPYGO (1950) ziemlich genau bestimmt. Für das Cu_2O ist die experimentelle Dispersionskurve leider nur in einem Spektralbereich von ungenügender Größe bekannt. In diesem Fall liegen deshalb ε und n weniger genau fest; dagegen wurde ω_0 aus der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit der Ladungsträger bestimmt (siehe unten).

Durch einen Vergleich der beiden letzten Spalten der Tabelle II erkennt man, daß die berechneten Werte für die thermische Dissoziationsenergie gut mit den gemessenen übereinstimmen. Schlechter ist die Übereinstimmung bei den drei Natriumsalzen, bei denen der Radius der $|\psi|^2$ -Wolke des Elektrons im F -Zentrum zu klein ist, so daß das Kriterium für die Anwendbarkeit der Theorie verletzt ist.

Eine sehr charakteristische Eigenschaft unserer Theorie besteht darin, daß die Energie der optischen Anregung $\hbar\omega_m$ größer ist als die thermische Dissoziationsenergie W , obwohl beim optischen Übergang das Elektron in einen diskreten Term, dagegen bei der thermischen Dissoziation in das kontinuierliche Spektrum übergeht. Das liegt daran, daß beim optischen Übergang neben der Anregung des Elektrons ein beträchtlicher Teil der Energie des Lichtquants für Wärmeerzeugung aufgewandt wird. Aus Tabelle II erkennt man, daß das erwähnte Überwiegen der Energie des optischen Übergangs über die thermische Dissoziationsenergie tatsächlich experimentell beobachtet wurde.

In § 5 dieses Artikels wurde schon gezeigt, daß die berechnete Form und Temperaturabhängigkeit der F -Absorptionsbanden gut mit dem Experiment übereinstimmen. Dort wurden aber nicht die absoluten Werte der Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden berechnet, da hierzu ein expliziter Ausdruck für die Elektronenwellenfunktion $\psi_s(r)$ nötig ist. In diesem Paragraphen können wir, nachdem wir diese expliziten Ausdrücke für ψ_{s1} und ψ_{s2} gewonnen haben, die absoluten Werte für die Halbwertsbreiten und die mittlere Wärmeerzeugung beim optischen Übergang berechnen.

In Tabelle III werden die berechneten Halbwertsbreiten der F -Absorptionsbanden für Zimmertemperatur [PEKAR (1950a, 1951)] mit dem Experiment verglichen. Der Parameter a wird durch Formel (50) definiert. Die Form der F -Absorptionsbanden wurde mit Hilfe der Formeln (47) und (51) bestimmt. Aus der Tabelle geht hervor, daß bei den Alkalihalogenidkristallen die theoretischen Werte für die Halbwertsbreiten gut mit dem Experiment übereinstimmen. Beim Cu_2O ist die gemessene Halbwertsbreite um $0,1 - 0,15$ eV höher als die berechnete; dies kann man folgendermaßen erklären: die oben erwähnte Streuung der experimentellen Werte für die thermische Dissoziationsenergie der F -Zentren im Cu_2O beruht auf der Nichtidealität der Kristalle und einer gewissen Verschiedenheit der F -Zentren. Nimmt man an, daß bei den oben erwähnten Cu_2O -Proben die Energieterme der F -Zentren um etwa $0,1 - 0,15$ eV streuten, so ist damit gleichzeitig auch die Streuung der thermischen Dissoziationsenergien und die beobachtete zusätzliche Verbreiterung der F -Bande erklärt.

Tabelle III

 $T = 293^\circ \text{K}$

	NaCl	KCl	KBr	KJ	Cu ₂ O
$\hbar\omega_0$ (eV)	0,032	0,026	0,020	0,017	0,031
$\hbar\omega_0/kT$	1,28	1,04	0,795	0,675	1,24
$\sqrt{\bar{n}_0(n_0 + 1)}$	0,73	0,92	1,22	1,45	0,76
α	52	47,6	51,9	53,7	11,6
$\hbar\Delta\omega$ (eV)	1,66	1,24	1,04	0,913	—
$\hbar\delta\omega^{\text{ber}}$ (eV)	0,47	0,40	0,37	0,35	0,22
$\hbar\delta\omega^{\text{gem}}$ (eV)	0,47	0,35	0,37	0,35	0,35

Im Grenzfall tiefer Temperaturen dürfen die Form der Absorptionsbanden und insbesondere ihre Halbwertsbreite nicht von der Temperatur abhängen. Das Experiment bestätigt diese Schlußfolgerung der Theorie.

In Tabelle IV sind die berechneten und die gemessenen Halbwertsbreiten der F -Absorptionsbanden im Grenzfall tiefer Temperatur angegeben.

Der beschränkte Umfang unseres Artikels zwingt uns hier, auf eine weitere Darlegung des Vergleichs von Theorie und Experiment zu verzichten; wir weisen den Leser auf die einschlägige Literatur hin.

Die Behandlung der Rekombination der Leitungselektronen (der Polaronen) mit den F -Zentren und die Bildung der F' -Zentren, die Berechnung der entsprechenden freien Weglänge für das Haften des Elektrons und den Vergleich dieser theoretischen Überlegungen mit dem Experiment findet man bei PEKAR (1950b, 1951); PEKAR und PERLIN (1950). Eine Erklärung für die Verschiebung des Maximums der F -Absorptionsbande ins Rote bei Erhitzung des Kristalls und ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment wird von PEKAR (1950a, 1951) gegeben.

Die Quantenausbeute der Photodissoziation der F - und F' -Zentren, ihre Temperaturabhängigkeit, ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment und eine Reihe anderer Probleme sind von PEKAR (1951) und SILBERMANN (1949b) behandelt worden.

Tabelle IV

	KBr	NaF
$\delta\omega^{\text{ber}}$ (eV)	0,24	0,61
$\delta\omega^{\text{gem}}$ (eV)	0,22	0,62

8. Die Polaronen

Wir gehen nun zur Behandlung der Quantenzustände des Leitungselektrons im idealen Ionenkristall ohne Störstellen der Periodizität, Beimischungen usw. über. Ursprünglich erfolgten allerdings die Untersuchungen in un-

gekehrter Reihenfolge: zuerst wurde das Leitungselektron im Idealkristall behandelt und dabei der mathematische Apparat und das System der Näherungen entwickelt, die dann zur Behandlung der an Kristallfehlstellen und Fremdatomen lokalisierten Atome verwendet wurden. Diese Reihenfolge hielt der Verfasser auch in seiner Monographie [PEKAR (1951)] ein, die der eingehenden Darstellung der Originaluntersuchungen gewidmet ist. Hier jedoch haben wir den anderen Weg eingeschlagen: das Elektron im Idealkristall wird als Spezialfall des Problems des Elektrons in einem Kristall mit Fehlstellen aufgefaßt, das in den vorigen Paragraphen abgehandelt wurde. Hierdurch erzielt man eine größere Knappheit der Darstellung, muß aber einige Opfer in bezug auf Strenge und Überzeugungskraft bringen.

Da im betrachteten Fall keine Periodizitätsstörungen vorhanden sind und auch nur ein einziges Elektron behandelt wird, hat man in Formel (74) das zweite und dritte Glied fortzulassen. Nimmt man an, daß der Radius des Elektronenzustandes hinreichend groß ist, und benutzt man die Methode der effektiven Masse, so kann man in Formel (74) auch das erste Glied weglassen und hat dafür dem Elektron eine effektive Masse μ zuzuschreiben [PEKAR (1946a, 1951)]. Die potentielle Energie der Wechselwirkung des Elektrons mit den Ionenschwingungen sieht dann folgendermaßen aus:

$$V(r, q) = -e \int \frac{\mathfrak{P}(r') (r' - r)}{|r' - r|^3} d\tau' = \sum_{\kappa} V_{\kappa}(r) q_{\kappa}. \quad (101)$$

Hierbei ist $\mathfrak{P}(r')$ der träge Anteil der spezifischen Polarisation des Dielektrikums, der auf den longitudinalen Polarisationschwingungen beruht. Γ_{κ} wird durch die Formeln (80), (83) und (85) definiert. Die HAMILTONfunktion des Systems (6) kann man nun folgendermaßen schreiben:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + \sum_{\kappa} V_{\kappa}(r) q_{\kappa} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} \left(q_{\kappa}^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_{\kappa}^2} \right). \quad (102)$$

In der gewöhnlichen Bändertheorie wird das zweite Glied der HAMILTONfunktion — die Wechselwirkung des Elektrons mit den Schwingungen — als kleine Störung angesehen und in nullter Näherung weggelassen. Dadurch zerfällt das System in zwei nicht miteinander wechselwirkende Untersysteme: das freie Elektron und das System der unabhängigen harmonischen Oszillatoren; die Wellenfunktion des Systems ist das Produkt der entsprechenden beiden Faktoren. Dann wird das Wechselwirkungsglied als kleine Störung eingeführt und in erster Näherung die Streuung der freien Elektronen an den Ionenschwingungen berechnet. Durch diese Streuung werden die freie Weglänge des Leitungselektrons und seine Beweglichkeit bestimmt. Die Betrachtung der höheren Näherungen der Störungstheorie sollte nur kleine Korrekturen liefern. Der qualitative Charakter der Lösung sollte der gleiche wie in nullter Näherung bleiben. Andernfalls wäre die Anwendung der Störungsrechnung selbst nicht gerechtfertigt.

Es bestehen ernste Einwände gegen die Anwendbarkeit der Störungstheorie in dem betrachteten Fall. Wir werden auf diese Einwände nicht näher eingehen, sondern gleich zur Darlegung einer anderen Methode übergehen, in der

die Wechselwirkung des Elektrons mit den Schwingungen nicht als klein angesehen wird.

Zur vorläufigen Orientierung und zur Abschätzung der Größenordnung benutzen wir unmittelbar die in den §§ 2 und 6 entwickelte Theorie. Die Wellengleichung des Systems ersetzen wir durch das äquivalente Variationsprinzip und lösen das Problem zunächst mit Hilfe einer direkten Variationsmethode. Approximieren wir die Wellenfunktion des Systems durch einen Produktansatz (25), so erhalten wir für den Schwingungsanteil der Wellenfunktion den Ausdruck (22). Der Elektronenanteil der Wellenfunktion wird bestimmt als Extremale des Funktional (90), das man in dem betrachteten Fall folgendermaßen schreiben kann:

$$J[\psi_s] = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int |\nabla \psi_s|^2 d\tau - \frac{c_0}{8\pi} \int \mathfrak{D}^2[r', \psi_s] d\tau'. \quad (103)$$

\mathfrak{D} wird durch Formel (88) definiert und beträgt im Fall eines einzigen Elektrons

$$\mathfrak{D}[r', \psi_s] = e \int \frac{|\psi_s(r)|^2 (r' - r)}{|r' - r|^3} d\tau. \quad (104)$$

Der Grundzustand ψ_0 des Systems ist die dem absoluten Minimum entsprechende Extremale des Funktional $J[\psi_s]$. Sie wird bei PEKAR (1946b, c) bestimmt. Die dort ausgeführten Rechnungen liefern

$$\psi_0(r) \cong 0,1229 a_0^{3/2} (1 + a_0 r + 0,4516 a_0^2 r^2) e^{-a_0 r}, \quad (105)$$

mit

$$a_0 = 0,6585 \frac{\mu e^2}{\hbar^2} c_0. \quad (106)$$

Der entsprechende Minimalwert des Funktional beträgt

$$J_0 = -0,0544 \frac{\mu e^4}{\hbar^2} c_0^2. \quad (107)$$

Zum Zwecke größerer Rechnungen kann man zur Minimumsbildung des Funktional $J[\psi_s]$ nicht die dreigliedrige, sondern eine zweigliedrige Näherungsfunktion verwenden:

$$\psi_0(r) \cong \frac{a^{3/2}}{\sqrt{7\pi}} (1 + \alpha r) e^{-\alpha r}. \quad (108)$$

Man erhält damit

$$\alpha = \frac{\mu e^2}{2 \hbar^2} c_0, \quad (109)$$

$$J_0 = -0,0536 \frac{\mu e^4}{\hbar^2} c_0^2. \quad (110)$$

Es ergibt sich also eine Wellenfunktion des Elektrons vom abklingenden Typ, d. h. ein diskreter negativer Energieterm E_0 des Elektrons. Berechnet man

die Gleichgewichtslagen der Ionen $q_{\kappa 0}$ nach Formel (17), ebenso die entsprechende Gleichgewichtspolarisation des Kristalls $\mathfrak{P}_0(\mathbf{r})$, so erhält man:

$$\mathfrak{P}_0(\mathbf{r}) = \frac{c_0}{4\pi} \mathfrak{D}[\mathbf{r}, \psi_0]. \quad (111)$$

Durch Vergleich dieser Formel mit (77) überzeugt man sich leicht, daß \mathfrak{P}_0 gerade diejenige Polarisation ist, die ein äußeres elektrostatisches Feld mit der Induktion \mathfrak{D} erzeugen würde.

Der gewonnenen Lösung kann man folgende anschauliche Deutung geben: der Kristall mit der lokalen Polarisation $\mathfrak{P}_0(\mathbf{r})$ bildet für das Elektron einen Potentialtopf $V(\mathbf{r}, q_0)$, dessen Form man nach Formel (101) berechnen kann. In diesem Topf gibt es diskrete Eigenwerte für das Elektron. Ein Elektron, das sich in einem dieser Terme lokalisiert hat, erzeugt ein elektrisches Feld, das die mittlere Induktion \mathfrak{D} besitzt und durch Formel (104) bestimmt wird. Diese Induktion hält die lokale Polarisation $\mathfrak{P}_0(\mathbf{r})$ des Kristalls stationär aufrecht. Die ψ -Funktion des Elektrons und die Polarisation des Kristalls bedingen einander und sind also „self consistent“. Dieser „self consistent“ Zustand des Elektrons im träge polarisierten dielektrischen Medium bezeichnete der Verfasser als „Polaron“ [PEKAR (1946b, c)].

Ein Mangel der oben dargelegten Lösung besteht in der „gewaltsamen“ Approximation der Wellenfunktion des Systems in Form des Produktansatzes (25). Infolgedessen wird der mit Hilfe der direkten Variationsmethode berechnete Energieterm des Systems etwas zu groß. Diese Unzulänglichkeit wird weiter unten weitgehend behoben werden.

Außer dem oben behandelten Grundzustand des Elektrons im Polarisationspotentialtopf $V(\mathbf{r}, q_0)$ gibt es unendlich viele angeregte diskrete Terme [PEKAR (1951)]. Es sind optische Übergänge des Elektrons aus dem Grundzustand in die angeregten Zustände möglich. Setzt man voraus, daß während der kurzen Zeit des optischen Übergangs die schweren Ionen nicht imstande sind, sich merklich zu verschieben, so hat man den optischen Übergang bei einem gegebenen festen Potentialtopf zu behandeln, der der Polarisation $\mathfrak{P}_0(\mathbf{r})$ des Ausgangszustandes des Elektrons entspricht. Die Absorption durch die Polaronen wird von PEKAR und DEGEN (1948), PEKAR (1951) dergestalt behandelt. Die Formel (18) für den Polaronenzustand läßt sich folgendermaßen schreiben:

$$J_s = E_s(q_s) + \frac{2\pi}{c_0} \int \mathfrak{P}_s^2(\mathbf{r}) d\tau. \quad (112)$$

Hier ist $E_s(q_s)$ der diskrete Energieterm des Elektrons, der in Gleichung (9) auftritt. Das zweite Glied in (112) stellt nach Formel (79) die potentielle Energie U_p des polarisierten Kristalls (oder die Polarisierungsarbeit) dar. Wie im Grundzustand des Polarons, so gilt auch in jedem anderen „self consistent“ Zustand dieses Teilchens [PEKAR (1951)]:

$$U_{ps} = -2J_s \quad (113)$$

und aus (112) folgt

$$E_s = 3J_s. \quad (114)$$

Die Gesamtenergie des ganzen Systems wird durch Formel (21) gegeben. Wir betrachten die oben gewonnene Lösung des Polaronenproblems als grobe Orientierung und wenden uns nun der Behandlung der exakteren Lösung zu. Aus der Form des Funktional (103) geht hervor, daß, wenn $\psi_s(\mathbf{r})$ eine Extremale ist, die Funktion $\psi_s(\mathbf{r} - \xi)$, wobei ξ ein konstanter beliebiger Vektor ist, ebenfalls eine Extremale ist und der gleichen Energie des Systems entspricht wie $\psi_s(\mathbf{r})$. Physikalisch entspricht dies dem Umstand, daß sich das Polaron mit gleicher Wahrscheinlichkeit an jedem Punkt des homogenen dielektrischen Mediums lokalisieren kann, wobei die Energie des Systems jedesmal dieselbe ist. Daraus folgt, daß sich das Polaron allmählich durch das Dielektrikum bewegen kann und daß für diese Bewegung keine Energie aufgewandt zu werden braucht: sie hängt mit der Trägheit zusammen; wir werden sie als Translationsbewegung bezeichnen. Bei dieser Translation verschiebt sich der Polarisationspotentialtopf wellenartig im Dielektrikum, und die ψ -Funktion des Elektrons, das der Bewegung des Potentialtopfes adiabatisch folgt, führt ebenfalls eine Translationsbewegung aus.

Der Hauptmangel des Produktansatzes (25) für die Näherung besteht darin, daß er der Korrelation zwischen den Ionenschwingungen und der Elektronenbewegung nicht Rechnung tragen kann. Während der Ionenschwingungen variiert die Form des Polarisationspotentialtopfes um eine Gleichgewichtsform $V(\mathbf{r} - \xi, q_0)$. Die ψ -Funktion des Elektrons, die dem Potentialtopf adiabatisch folgt, deformiert sich ebenfalls. Das bedeutet, daß die Form der ψ -Funktion des Elektrons von den Koordinaten der Ionen abhängen muß. Diese Abhängigkeit wird in der Näherungsformel (25) nicht berücksichtigt.

Wir verzichten deshalb jetzt auf den Produktansatz (25), behalten aber den Teil der Theorie aus § 2 bei, der sich auf die adiabatische Näherung gründet. Nach dieser Näherung [PAULI (1933)] kann man das Problem in zwei Schritte aufteilen. Zunächst hat man Energie und Wellenfunktion des Elektrons bei beliebiger fester Ionenkonfiguration zu bestimmen. Den zweiten Schritt bildet die Behandlung der Ionenbewegung, wobei die Gesamtenergie E_s als Summand in die potentielle Energie der Ionen eingeht, wie aus Formel (16) ersichtlich ist.

In der ersten Etappe dieses Verfahrens kann man die Wellengleichung, die die Bewegung des Elektrons bestimmt, durch das äquivalente Variationsprinzip ersetzen. Man erhält dann

$$\begin{aligned} E_s(\dots q_\alpha \dots) &= \min_{\psi_s} \left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \int |\nabla \psi_s|^2 d\tau + \int V(\mathbf{r}, q) |\psi_s|^2 d\tau \right\} = \\ &= \min_{\psi_s} \left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \int |\nabla \psi_s|^2 d\tau - \int \mathfrak{P}(\mathbf{r}) \mathfrak{D}[\mathbf{r}, \psi_s] d\tau \right\}. \end{aligned} \quad (115)$$

Dieses Funktional muß zum Minimum gemacht werden durch Variation von ψ_s bei fester Polarisation, d. h. bei festen q_α . Man kann zeigen [PEKAR (1951, § 16)], daß, wenn „die Bindungsenergie“ des Polarons bedeutend größer ist als die mittlere Energie der thermischen Schwingungen, genauer, wenn

$$1,8 |J_s| \gg 3 \hbar \omega_0 \left(\bar{n}_0 + \frac{1}{2} \right), \quad (116)$$

die Polarisierung des Kristalls im Gebiet des Polarons nur schwach um die Gleichgewichtspolarisation $\mathfrak{P}_0(\mathbf{r} - \tilde{\xi})$ variiert, und daß die Wellenfunktion des Elektrons ebenfalls nur wenig von $\psi_0(\mathbf{r} - \tilde{\xi})$ abweicht. Man kann also die Polarisierung in der Form

$$\mathfrak{P}(\mathbf{r}) = \mathfrak{P}_0(\mathbf{r} - \tilde{\xi}) + \mathfrak{P}'(\mathbf{r}), \quad (117)$$

darstellen, wobei $\mathfrak{P}'(\mathbf{r})$ eine kleine Störung ist, falls man $\tilde{\xi}$ geeignet wählt. Unter Benutzung der üblichen Störungsrechnung kann man, wenn man $\psi_0(\mathbf{r} - \tilde{\xi})$ als Lösung nullter Näherung auffaßt, die Energie des Elektrons in erster Näherung berechnen. Für den Grundzustand des Elektrons ergibt sich

$$E_0(\dots q_\kappa \dots) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int |\nabla \psi_0|^2 d\tau - \int \mathfrak{P}(\mathbf{r}) \mathfrak{D}_0(\mathbf{r} - \tilde{\xi}) d\tau. \quad (118)$$

mit $\mathfrak{D}_0(\mathbf{r} - \tilde{\xi}) \equiv \mathfrak{D}[\mathbf{r}, \psi_0(\mathbf{r} - \tilde{\xi})]$.

In der Folge genügt es, sich auf diese erste Näherung der Störungsrechnung zu beschränken.

Als günstigste Wahl von $\tilde{\xi}$ ist diejenige zu betrachten, bei der $E(\dots q_\kappa \dots)$ am genauesten durch Formel (118) gegeben wird. Nach dem Variationsprinzip (115) garantiert diejenige Wahl von $\tilde{\xi}$ die größte Genauigkeit bei der Berechnung von $E_0(\dots q_\kappa \dots)$, bei der die Energie (118) ein Minimum ist. Die Minimumsbedingung hat die Form

$$\frac{\partial E_0(\dots q_\kappa \dots \tilde{\xi})}{\partial \xi_i} = - \int \mathfrak{P}(\mathbf{r}) \frac{\partial \mathfrak{D}_0(\mathbf{r} - \tilde{\xi})}{\partial \xi_i} d\tau = 0 \quad (i=1, 2, 3). \quad (119)$$

Aus diesen drei Gleichungen ergeben sich die Komponenten des Vektors $\tilde{\xi}$, nämlich ξ_1 , ξ_2 und ξ_3 in Abhängigkeit von $\mathfrak{P}(\mathbf{r})$. $\tilde{\xi}$ ist also ein Funktional von $\mathfrak{P}(\mathbf{r})$, wie auch zu erwarten war. Mit anderen Worten: $\tilde{\xi}$ ist eine Funktion der q_κ .

Die oben angegebene Wahl von $\tilde{\xi}$ kann man folgendermaßen deuten. Wir nehmen an, in einem träge polarisierbaren Medium mit der spezifischen Polarisierung $\mathfrak{P}(\mathbf{r}, t)$ befinde sich eine freie masselose Ladung, die mit der Dichte $e[\psi_0(\mathbf{r} - \tilde{\xi})]^2$ verteilt ist; die elektrostatische Induktion dieser Ladung beträgt $\mathfrak{D}_0(\mathbf{r} - \tilde{\xi})$ ($\tilde{\xi}$ ist die Koordinate des Mittelpunktes der Ladung). Behandelt man die Bewegung dieser Ladung auf Grund der klassischen Mechanik, so ergibt sich ihre Lage in jedem Zeitpunkt aus der Bedingung des Minimums der potentiellen Wechselwirkungsenergie dieser masselosen Ladung mit dem polarisierten Medium:

$$- \int \mathfrak{P}(\mathbf{r}, t) \mathfrak{D}_0(\mathbf{r} - \tilde{\xi}) d\tau = \min. \quad (120)$$

Diese Bedingung ist identisch mit (119).

Wir gehen nun zur zweiten Etappe der Lösung unseres Problems in der adiabatischen Näherung, zur Behandlung der Ionenbewegung über. Die HAMILTONfunktion des Systems, die die Ionenbewegung in Anwesenheit des Elektrons in der adiabatischen Näherung bestimmt, ergibt sich durch Hinzufügung des Gliedes $E_0(\dots q_\kappa \dots)$ zur HAMILTONfunktion der Ionen-eigenschwingungen: dieses Glied stellt die zusätzliche potentielle Energie

Die Glieder \hat{H}' und \hat{H}'' werden als kleine Störungen aufgefaßt und in nullter Näherung weggelassen. Hierdurch nehmen die Eigenfunktionen des Operators (125) folgende Form an:

$$\Psi_{k...n_{\kappa}...} = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \prod_{\kappa} \Phi_{n_{\kappa}}(q'_{\kappa}), \quad (128)$$

und die Energieeigenwerte der Ionen und damit auch die des Gesamtsystems [PAULI (1933)] sind:

$$H_{\mathbf{k}...n_{\kappa}...} = J_0 + \hbar\omega_0 \sum_{\kappa} \left(n_{\kappa} + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k^2}{2M}, \quad (129)$$

Die Funktion $\Phi_{n_{\kappa}}$ wird durch Formel (22) bestimmt. Die Konstante M stellt die effektive Masse des Polarons bei seiner Wanderung dar:

$$M = \frac{c_0}{4\pi\omega_0^2} \int \left(\frac{\partial \mathfrak{D}_0}{\partial x} \right)^2 d\tau \cong 5,8 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\mu e^2}{\hbar^2} c_0 \right)^3 \frac{e^2 c_0}{\omega_0^2}. \quad (130)$$

M muß als träge Masse des Polarons aufgefaßt werden, die z. B. in Erscheinung tritt, wenn man das Polaron durch ein äußeres elektrisches Feld zu beschleunigen versucht. Die Formeln (128) und (129) zeigen, daß der Mittelpunkt ξ des Polarons sich wie ein freies Teilchen mit der Masse M bewegt. Die effektive Masse des Polarons kann wesentlich von der Masse des freien Elektrons sowie auch von der effektiven Masse μ des Elektrons verschieden sein, die in dem betreffenden Kristall die träge Masse des Leitungselektrons in dem Fall unbeweglich in den Gitterpunkten sitzender Ionen darstellt. In Tabelle V sind die effektiven Massen des Polarons in einigen Kristallen angegeben.

Tabelle V

	NaCl	KCl	KBr	KJ	Cu ₂ O
$\frac{M}{m}$	391	160	155	167	9,69

Die Funktion (128) stellt die Welle des Polaronenzustandes dar, die Formel (129) die Abhängigkeit der Energie dieser Welle vom Wellenvektor \mathbf{k} . Konstruiert man aus diesen Wellen ein Wellenpaket, so wird dessen Gruppengeschwindigkeit durch die übliche Formel

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} H_{\mathbf{k}...n_{\kappa}...} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{M}. \quad (131)$$

gegeben. Der klassischen Geschwindigkeit der Polarons entspricht also die Gruppengeschwindigkeit \mathbf{v} des Wellenpaketes. Mit Hilfe der Formel (131) kann man das letzte Glied in (129) folgendermaßen schreiben:

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2M} = \frac{M \mathbf{v}^2}{2}. \quad (132)$$

Diese Größe stellt die kinetische Energie der Wanderung des Polarons dar. Man kann die Formel (131) als DE BROGLIESche Beziehung für das Polaron auffassen; Mv spielt hierbei die Rolle des Polaronenimpulses.

Die Striche an den Indizes des Produktes und der Summe (128) und (129) bedeuten, daß das betrachtete System drei Schwingungsfreiheitsgrade weniger hat als ein Dielektrikum ohne Leitungselektron. Man kann das leicht mit Hilfe folgender Überlegung verstehen. Die Einführung eines Elektrons, dessen Zustand der Ionenbewegung adiabatisch folgt, darf die Gesamtzahl der Ionenfreiheitsgrade nicht verändern. Vor der Einführung des Leitungselektrons waren alle ν Freiheitsgrade der Ionen Schwingungsfreiheitsgrade. Nach Einführung des Elektrons und Bildung des Polarons treten drei Freiheitsgrade ξ_1 , ξ_2 , und ξ_3 der Ionen auf, deren Veränderung keinen Schwingungs-, sondern Translationscharakter trägt. Diese drei neuen Freiheitsgrade können nur durch Verringerung der Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade um drei auftreten.

Die Energie des Polaronengrundzustandes ergibt sich aus der Formel (129), wenn man in dieser $n = 0$, $\vec{k} = 0$ setzt. Sie ist in der Tat etwas (um $3/2 \hbar \omega_0$) kleiner als die Energie (21), die mit Hilfe der direkten Variationsmethode mit dem Produktansatz (25) als Näherungsfunktion gewonnen wurde. Das war auch zu erwarten, da die direkte Variationsmethode mit der Näherungsfunktion (25), wie bereits erwähnt, zu einem etwas zu großen Wert für die Energie des Systems führen muß.

Die oben durchgeführte Rechnung bezieht sich auf den Fall, daß sich das Elektron in dem Polarisationspotentialtopf im Grundzustand mit der Energie E_0 befindet. Eine völlig entsprechende Rechnung läßt sich aber auch durchführen, wenn sich das Elektron im Polarisationspotentialtopf auf einem angeregten Term E_s befindet.

Der Kürze halber gehen wir hier nicht auf die Kriterien für die Anwendbarkeit der Theorie ein. Der Leser findet sie bei PEKAR (1951, §§ 7 und 16).

Die oben gewonnenen Polaronenzustände des Leitungselektrons im Idealkristall unterscheiden sich grundsätzlich von den Ergebnissen der Bändertheorie, in der das Elektron eine nichtabklingende Wellenfunktion besitzt und in der keinerlei Korrelation zwischen der Ionen- und der Elektronenbewegung besteht. Es muß hervorgehoben werden, daß gewisse qualitative Züge der oben dargelegten Polaronentheorie schon früher von sowjetischen Theoretikern in Form gelegentlicher Hinweise angedeutet wurden. So sprach L. D. LANDAU (1933) den wichtigen Gedanken der Autolokalisation des Elektrons im Idealkristall infolge der Deformation des Gitters durch das Feld des Elektrons selbst aus. Diese lokalen Zustände wurden jedoch als unbeweglich angesehen, und L. D. LANDAU versuchte sie mit den F -Zentren in den Alkalihalogenidkristallen zu identifizieren. Im Jahre 1936 bemerkte J. I. FRENKEL (1936), daß das Leitungselektron die benachbarten Atome des Kristalls deformieren und daß diese lokale Deformation sich mit dem Elektron durch den Kristall bewegen muß. Im Jahre 1936 versuchte D. I. BLOCHINZEW (1936) auf Grund der Näherung der stark gebundenen Elektronen herauszubekommen, in welchen Kristallen man die früher von LANDAU angedeutete Autolokalisation der Elektronen zu erwarten hat. Damals war der Weg zur quantitativen Behandlung der autolokalen Zustände noch nicht

gefunden, und deshalb gelang es noch nicht, ihre Existenz zu beweisen und ihre Eigenschaften zu untersuchen. Die erwähnten Arbeiten hatten jedoch einen bestimmenden Einfluß auf die Arbeiten des Verfassers auf diesem Gebiet.

Wegen der großen Wichtigkeit des Polaronenproblems für die Grundlagen der Theorie der elektrischen, photoelektrischen und optischen Erscheinungen in Halbleitern und Isolatoren leitete der Verfasser die Ergebnisse dieses Paragraphen unabhängig mit Hilfe von vier verschiedenen mathematischen Methoden ab, wobei die näherungsweise Abschätzung mit Hilfe der direkten Variationsmethode, die sich auf den Produktansatz (25) stützt, nicht mitgerechnet ist. Alle Rechnungen führten zu den gleichen Ergebnissen. Die erste Methode war halbklassisch: die Elektronenbewegung wurde auf Grund der Wellenmechanik, die Ionenbewegung auf Grund der klassischen Mechanik behandelt [PEKAR (1946b, c; 1947, 1948b)]. Der Vorzug dieser Methode besteht in ihrer Anschaulichkeit. Gemeinsam mit L. D. LANDAU berechnete der Verfasser mit Hilfe dieser Methode die effektive Masse M des Polarons [LANDAU und PEKAR (1948)]. Die anderen Methoden, bei denen auch die Ionenbewegung quantenmechanisch behandelt wird, findet der Leser bei PEKAR (1949, 1951). Wir bemerken, daß unsere Ergebnisse auch von N. N. BOGOLJUBOW (1950) und S. W. TJABLIKOW (1951a) gewonnen wurden, die ihre eigene mathematische Methode benutzten¹⁾.

9. Die Polaronenleitfähigkeit der Kristalle

Mit Hilfe der gewöhnlichen Statistik kann man zeigen, daß im Fall des thermischen Gleichgewichts die Polaronen eine MAXWELLverteilung ihrer Gruppenschwindigkeiten aufweisen [PEKAR (1951, § 19)]. Die im vorigen Paragraphen behandelten Wellen der Polaronenzustände sind nicht die exakten, sondern nur angenäherte stationäre Zustände des Systems, da sie durch Vernachlässigung der Glieder \hat{H}' und \hat{H}'' der HAMILTONfunktion herauskamen. Die Berücksichtigung dieser Glieder als kleine Störungen in erster Näherung führt zu einer Streuung dieser Wellen an den thermischen Ionenschwingungen. Die Streuung der Polaronen an den optischen Ionenschwingungen wird eingehend bei PEKAR (1951) behandelt. Berücksichtigt man diese Streuung, so kann man mit Hilfe der üblichen kinetischen Gleichung die entsprechende Beweglichkeit des Polarons im äußeren elektrischen Feld berechnen. Die Rechnung zeigt, daß bei tiefen Temperaturen gewöhnlich die Streuung, die auf der Störung \hat{H}' beruht, überwiegt. Mit wachsender Temperatur jedoch steigt auch die relative Rolle der auf dem Glied \hat{H}'' beruhenden Streuung. Bei hinreichend hohen Temperaturen haben beide Streuungstypen größenordnungsmäßig vergleichbare Wahrscheinlichkeiten.

¹⁾ Anm. d. dtsh. Red.: MARKHAM und SEITZ, Phys. Rev. **74**, 1014, 1948, haben die Bindungsenergie eines selbstlokalisierten Elektrons in NaCl berechnet und fanden mit self-consistent Lösung als thermische Dissoziationsenergie 0,13 eV.

Weiter unten werden die Formeln für die Beweglichkeit b' , die auf der Störung \hat{H}' beruht, und die Beweglichkeit b'' , die auf der Störung \hat{H}'' beruht, angegeben. Bei tiefen Temperaturen, d. h. bei

$$kT \ll \hbar \omega_0, \quad (133)$$

ist

$$b' = \frac{\hbar^{3/2}}{M^{3/2} c_0 e \sqrt{2} \omega_0} \frac{(1+x)^8}{\left(1 + \frac{1}{7}x\right)^2} \left(e^{\frac{\hbar \omega_0}{kT}} - 1\right), \quad (134)$$

$$x = 0,0116 \frac{\mu e^4 c_0^2}{\hbar^3 \omega_0}, \quad b'' = \frac{288 (kT)^{3/2}}{(2\pi M)^{1/2} \omega_0^2 \mu e c_0} \left(e^{\frac{\hbar \omega_0}{kT}} - 2 + \dots\right). \quad (135)$$

Bei hohen Temperaturen, d. h. bei Gültigkeit der zu (133) entgegengesetzten Ungleichung ist

$$b' = 0,733 \frac{e^3 c_0}{(\hbar \omega_0)^2} \sqrt{\frac{kT}{2\pi M}}, \quad (136)$$

$$b'' = \frac{288 \hbar^2}{\mu e c_0 (2\pi M kT)^{1/2}}. \quad (136')$$

Die tatsächliche Beweglichkeit des Polarons wird durch die kleinere der Größen b' und b'' bestimmt. Um die Größe der Beweglichkeiten und ihren Zusammenhang deutlicher zu machen, betrachten wir ein Zahlenbeispiel mit typischen Mittelwerten für die Parameter des Kristalls (siehe Tabelle VI). Die in der Tabelle angegebenen berechneten Werte für die Beweglichkeit des Polarons stimmen größenordnungsgemäß mit den experimentell an Hand der elektrischen Leitfähigkeit und der HALLkonstante bestimmten Werten überein.

Tabelle VI

$$\varepsilon = 5, \quad n = 1,58, \quad \mu = m, \quad \omega_0 = 5 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}, \quad \hbar \omega_0 = 0,033 \text{ eV}, \quad c_0 = 0,2$$

	Tiefe Temperaturen $kT = \frac{1}{3} \hbar \omega_0$	Hohe Temperaturen $kT = 3 \hbar \omega_0$
$b' \text{ cm}^2/\text{sec} \cdot \text{V}$	63	40
$b'' \text{ cm}^2/\text{sec} \cdot \text{V}$	1070	160

Die Streuung der Polaronen durch die akustischen Ionenschwingungen und die entsprechende Beweglichkeit wurden von J. J. PERLIN (1951) berechnet. Es zeigte sich, daß bei Zimmertemperatur die Streuung an den Polarisations- und nicht die an den akustischen Schwingungen die Hauptrolle spielt. Bei sehr tiefen Temperaturen jedoch kann die Streuung an den akustischen Schwingungen die Oberhand gewinnen. Bei den meisten Kristallen

tritt dies bei so tiefen Temperaturen ein, daß dann die Streuung der Polaronen durch die thermischen Schwingungen überhaupt kaum noch vorhanden ist und daß die Beweglichkeit durch die Streuung an Fremdatomen und Fehlstellen, an der Anharmonizität der Ionenschwingungen usw. bestimmt wird (PEKAR (1948b, 1951)).

(Neben den oben behandelten Polaronen-Zuständen, in denen sich das Elektron im Grundzustand mit der Energie E_0 befindet, gibt es auch Polaronen, in denen sich das Elektron auf einem angeregten Term E_s befindet. Ferner kann infolge der thermischen Schwankung der Ionenschwingungen die lokale Polarisierung des Kristalls verschwinden oder sogar ihr Vorzeichen wechseln. Hierbei verschwindet der Polarisationspotentialtopf des Elektrons, und dieses wird zu einem Bandlektron im üblichen Sinne. Diesen Vorgang bezeichnet man als thermische Dissoziation des Polarons.

Wie die Polaronen im Grundzustand und in angeregten Zuständen sind auch die Bandlelektronen Ladungsträger. Damit erhebt sich die Frage, welcher dieser Ladungsträger den Hauptanteil an der elektrischen Leitung hat. Die Konzentration der Polaronen mit einem Elektron im Grundzustand ist sehr viel größer als die Konzentrationen der angeregten Polaronen und der Bandlelektronen. Das Konzentrationsverhältnis der unangeregten Elektronen und der Bandlelektronen läßt sich in grober Näherung durch folgende einfache Formel ausdrücken, die aus den Grundlagen der Gleichgewichtszustatsstatistik folgt [PEKAR (1948b, 1951)]:

$$\frac{N_{\text{Pol}}}{N_{\text{Band}}} \approx \left(\frac{M}{\mu}\right)^{3/2} e^{W_p/kT}, \quad (137)$$

wobei ist W_p die thermische Dissoziationsenergie des Polarons; sie hat den Wert

$$W_p = 0,0544 \frac{\mu e^4}{\hbar^2} c_0^2 + \frac{3}{2} \hbar \omega_0. \quad (138)$$

Größenordnungsmäßig ist W_p gleich einigen Zehntel eV. Die Polaronenzustände sind also energetisch vorteilhafter als die Bandzustände, d. h. die dissoziierten Zustände des Elektrons. Das Verhältnis $N_{\text{Pol}}/N_{\text{Band}}$ schwankt bei Zimmertemperatur für die meisten Kristalle zwischen 10^3 und 10^6 . Bei tiefen Temperaturen ist dieses Verhältnis noch weitaus größer. Die Bandlelektronen könnten also nur dann einen wesentlichen Anteil zur elektrischen Leitung stellen, wenn ihre Beweglichkeit mindestens um den angegebenen Faktor größer wäre als die Polaronenbeweglichkeit. Damit also die Bandlelektronen in der elektrischen Leitung mit den Polaronen konkurrieren könnten, müßte man ihnen eine Beweglichkeit von unzulässiger Größe zuschreiben, bei der schon in einem nicht allzu großen Feld ihre Geschwindigkeit höher als die des Lichts würde. Diese hohe Beweglichkeit ist um Größenordnungen höher als die experimentell bestimmte Beweglichkeit der Ladungsträger. Schreibt man den Bandlelektronen eine Beweglichkeit von vernünftiger Größenordnung zu, so müssen die Polaronen den Hauptanteil an der elektrischen Leitung stellen, da ihre Konzentration weitaus überwiegt [PEKAR (1948b, 1951)]. Aus demselben Grunde spielen von sämtlichen Polaronenzuständen

die unangeregten die Hauptrolle, falls das Kriterium der Anwendbarkeit der Theorie (116) erfüllt ist. Wie bereits erwähnt, stimmt die berechnete Beweglichkeit der unangeregten Polaronen größenordnungsmäßig mit den experimentell bestimmten Beweglichkeiten der Ladungsträger überein¹⁾. In Abb. 9 wird die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit mit dem Experiment verglichen²⁾. Die ausgezogene Kurve stellt die Formel (134) für $\hbar\omega_0 = 0,031$ eV dar. Die Kreuze entsprechen den experimentellen Daten von ENGELHARD (1933) für Cu_2O . Bei 150°K wurde die theoretische Kurve mit Hilfe eines Faktors mit dem entsprechenden experimentellen Punkt zur Deckung gebracht.

Die Schlußfolgerung, daß die Polaronen die wichtigsten Ladungsträger sind, findet ihre Bestätigung auch in verschiedenen Anwendungen der Theorie.

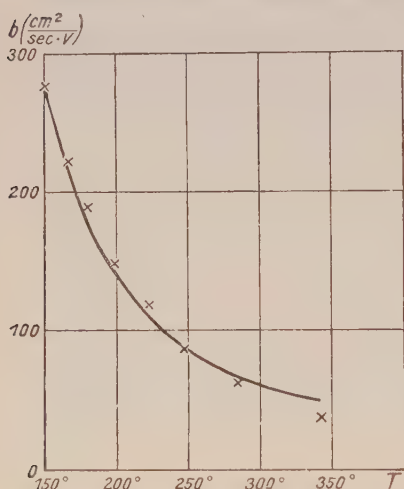


Abb. 9: Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit der Ladungsträger in Cu_2O . Die ausgezogene Kurve stellt die Formel $b = 27 (e^{363/T} - 1)$ dar, die Kreuze die experimentellen Daten von ENGELHARD.

So wurden beispielsweise in § 7 die berechneten Werte für die thermische Dissoziationsenergie der F -Zentren angegeben, die mit dem Experiment übereinstimmen (siehe Tabelle II). Diese Energien wurden unter der Voraussetzung berechnet, daß sich durch Dissoziation eines F -Zentrums ein Polaron und kein Bandelektron bildet. Zur Bildung eines Bandelektrons wäre eine höhere Energie erforderlich.

Ferner zeigt die Untersuchung, daß jeder lokalisierte Zustand des Elektrons im Kristall, der zu einem Fremdatom oder einer Gitterfehlstelle gehört, unendlich viele diskrete Elektronenterme besitzt, wobei diese Terme bei Annäherung an die Energie $E_s = 0$ (an den unteren Rand des Leitungsbandes) unendlich dicht aneinander rücken. Diese Behauptung wird verständlich, wenn man bedenkt, daß jedem lokalisierten Elektronenzustand ein Polarisationspotentialtopf entspricht, der in großen Abständen COULOMBSCHE

Form hat und infolgedessen ein diskretes Energiespektrum besitzt, dessen oberer Teil dem Spektrum des Elektrons im Wasserstoffatom ähnelt. Bei der Absorption von Licht durch ein solches lokalisiertes Elektron ist am wahrscheinlichsten der optische Übergang des Elektrons auf den tiefsten p -Term. Übergänge unmittelbar ins kontinuierliche Spektrum sind sehr unwahrscheinlich. Wären die Bandelektronen die Ladungsträger, so würde eine Absorption im Gebiet des Maximums des Absorptionskoeffizienten nicht unmittelbar zu einer Photoleitfähigkeit führen, sondern für deren Entstehung

¹⁾ Ann. d. dtsh. Red.: Neuerdings ist es gelungen, die Elektronenbeweglichkeit in NaCl zu bestimmen. REDFIELD, Phys. Rev. **91**, 753, 1953, gibt als vorläufige Werte $250 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ bei 82°K und etwa $40 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ bei 200°K .

²⁾ Ann. d. dtsh. Red.: Neueste Bestimmung: NIEKE, Ann. d. Physik **12**, 297, 1953.

wäre noch eine thermische Schwankung notwendig, die das Elektron vom diskreten p -Term ins Leitfähigkeitsband bringt. In diesem Fall müßte die Quantenausbeute an Photoelektronen stets wesentlich von der Temperatur abhängen und bei starker Abkühlung des Kristalls stets gegen Null gehen. Das Experiment zeigt jedoch, daß es Fälle gibt, wo die Quantenausbeute an Photoelektronen bei $T \rightarrow 0$ nicht gegen Null, sondern gegen Eins geht [PEKAR (1951)]. In den Fällen, in denen die Quantenausbeute bei starker Abkühlung des Kristalls exponentiell gegen Null geht, ist die entsprechende thermische Aktivierungsenergie kleiner als diejenige, die man unter der Voraussetzung zu erwarten hätte, daß das Elektron ins Leitfähigkeitsband gehoben wird. Die erwähnten Tatsachen sprechen dafür, daß zur Dissoziation eines Fremdzentrums und zur Bildung eines freien Ladungsträgers eine kleinere Energie erforderlich ist als zur Überführung eines Elektrons aus einem Fremdzentrum in das Leitfähigkeitsband. Hierdurch wird die Annahme bestätigt, daß nicht die Bandelektronen, sondern die energieärmeren Polaronen die Ladungsträger bilden. Eingehender wird die Quantenausbeute der Photo-dissoziation der F - und F' -Zentren bei PEKAR (1951) behandelt. Aus dem Gesagten geht hervor, daß der Begriff des Polarons nicht nur einer der Grundbegriffe der Theorie der elektrischen Leitung ist, sondern daß er auch bei der Behandlung vieler anderer Erscheinungen eine große Rolle spielt.

10. Fall schwacher Wechselwirkung des Leitungselektrons mit den Ionenschwingungen

Nach der Veröffentlichung der wichtigsten Arbeiten über die Polaronentheorie die auf der adiabatischen Näherung beruhen, begann man, die Polaronen mit Hilfe anderer mathematischer Methoden zu untersuchen. Wir beschäftigen uns mit einer dieser Methoden eingehender. Sie besteht darin, daß man in der HAMILTONfunktion (102) das zweite Glied — die Wechselwirkung des Elektrons mit den Schwingungen — als klein ansieht und die übliche Störungstheorie heranzieht. Die nullte und die erste Näherung wurden schon vor längerer Zeit behandelt und bilden bekanntlich den Kern der gewöhnlichen „Bändertheorie“ der elektrischen Leitung. Diese Näherungen berücksichtigen die Polarisierung des Gitters durch das Feld des Elektrons und die Rückwirkung dieser Polarisierung auf das Elektron noch nicht vollständig. Zur Berücksichtigung dieser Polarisierung muß man die zweite Näherung der Störungstheorie betrachten, was in den letzten Jahren auch durchgeführt wurde FRÖHLICH, PELZER und ZIENAU (1950); TJABLIKOW (1951, 1952)¹. Es zeigte sich, daß die Korrektur zweiter Ordnung an der Energie des Systems nur im Grenzfall tiefer Temperaturen konvergiert (endlich bleibt), ferner nur dann, wenn die kinetische Energie des Leitungselektrons kleiner als $\hbar\omega_0$ ist. Diese Korrektur an der Energie ist negativ; eine Berücksichtigung der Polarisierung führt also zu einer Erniedrigung der Energiet Terme des Systems. Die Rechnung enthüllte auch noch andere Züge der Polaronentheorie. So bewegt sich z. B., wie S. W. TJABLIKOW (1951, 1952) zeigte, das Leitungselektron in Begleitung der lokalen trägen Polarisierung des Kristalls, und die effektive Masse M des Ladungsträgers ist infolgedessen größer als die effektive

Masse des Elektrons in einem Kristall mit unbeweglichen Ionen. Bis auf Glieder höherer als zweiter Ordnung gilt

$$\frac{M}{\mu} = \left(1 - \frac{1}{12} \frac{e c_0}{\hbar} \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar \omega_0}} \right)^{-1}. \quad (139)$$

Man muß jedoch hervorheben, daß die quantitativen Ergebnisse der erwähnten Störungsmethode wesentlich verschieden von den auf Grund der adiabatischen Näherung gewonnenen Schlußfolgerungen von § 8 sind. Das ist auch nicht überraschend, denn die Störungsrechnung ist anwendbar, wenn

$$\left. \begin{aligned} \frac{c_0 e^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2 \hbar \omega_0}} &\ll 1, \\ \frac{|J_0|}{\hbar \omega_0} &\ll 0,1, \end{aligned} \right\} \quad (140)$$

d. h.

ist, während die adiabatische Näherung gerade bei Gültigkeit der umgekehrten Ungleichung verwendbar ist [s. Formel (116), in der $n_0 = 0$ zu setzen ist]. Die adiabatische Näherung und die Störungsrechnung haben also keinen gemeinsamen Anwendungsbereich und sind bei Gültigkeit zweier entgegengesetzter Grenzfälle gültig, nämlich der Fälle starker bzw. schwacher Wechselwirkung des Elektrons mit den Ionenschwingungen.

Bei der Untersuchung einer Reihe von Alkalihalogenidkristallen und des Cu_2O [PEKAR (1951, Anhang)] zeigte es sich, daß stets die zu (140) entgegengesetzte Ungleichung erfüllt war. In diesen Kristallen ist also die adiabatische Näherung gültig und die Störungsrechnung unbrauchbar. Kristalle mit einem c_0 , das so klein ist, daß das Kriterium (140) erfüllt ist, würden in ihren Eigenschaften den homöopolaren Kristallen sehr nahekommen, und die Wechselwirkung des Elektrons mit den Polarisationschwingungen würde in ihnen offenbar eine untergeordnete Rolle spielen¹⁾.

11. Kritik des Beweises der Selbstlokalisierung des Elektrons von MOTT und GURNEY

MOTT und GURNEY (1940, S. 80ff.) gaben einen Beweis für das Vorhandensein von „self consistent“ selbstlokalisierten Elektronenzuständen im Ideal

¹⁾ Anm. d. deutsch. Red.: Die Theorie des Polarons wurde neuerdings behandelt von GURARI Phil. Mag. **44**, 329, 1953 (Weiterführung der Methode von FRÖHLICH, PELZER und ZIENAU l. c.) sowie von LEE und PINES, Phys. Rev. **92**, 883, 1953 (dort Zitate frühere Arbeiten; Übertragung der von TOMONAGA für Mesonen entwickelten „intermediate coupling method“). Diese Autoren sind der Ansicht, daß ihre Methode besser sei als die von PEKAR und begründen dies u. a. damit, daß sie eine merklich tiefere Energie bei der Anwendung des Variationsprinzips erhalten (0,16 eV gegenüber 0,09 eV). Sie erhalten eine Polaronenmasse, die nur wenig größer ist als die Masse des Elektrons (z. B. für NaCl 1,9 m_e); als PEKARS Wert wird 17 m_e angegeben. Dies stimmt mit Tab. V erst überein, wenn man den Faktor μ^3 in (130) berücksichtigt und μ aus Tab. I entnimmt.

kristall, wie sie von LANDAU (1933) vorhergesagt worden waren. Ihr Beweis verläuft in unseren Bezeichnungen folgendermaßen. Die träge Polarisierung des Mediums wird durch das Feld der ψ -Wolke des lokalisierten Elektrons nach den Formeln (104) und (77) bestimmt. Der entsprechende Polarisationspotentialtopf des Elektrons hat die Form:

$$V(r) = -c_0 e^2 \int \frac{|\psi_0(r')|^2}{|r - r'|} d\tau'. \quad (141)$$

Im Grenzfall großer r hat dieses Potential COULOMBSche Form:

$$r \rightarrow \infty \quad V(r) \rightarrow -\frac{c_0 e^2}{r}. \quad (142)$$

Ferner gibt es nach einem bekannten Satz der Quantenmechanik, falls das Potential die asymptotische Form (142) hat, unendlich viele diskrete Energieniveaus des Elektrons, wobei für Zustände mit hinreichend großem effektiven Radius das Energiespektrum des Elektrons in das Spektrum eines wasserstoffähnlichen Atoms übergeht. In dem Polarisationspotentialtopf (141), den das Feld des Elektrons erzeugt, gibt es also diskrete Terme und folglich auch lokale Elektronenzustände.

Zu diesem Beweis möchten wir folgendes bemerken: r_0 sei der effektive Radius der ψ_0 -Funktion des Elektrons, die in dem Ausdruck (141) vorkommt. Wie man leicht sieht, hat dann das Potential (141) nur im Gebiet $r \gg r_0$ COULOMBSche Form. Der oben erwähnte quantenmechanische Satz gewährleistet die Existenz lokaler Zustände nur für hinreichend große effektive Radien r_1 , genauer für Zustände, in denen der größere Teil der ψ -Wolke des Elektrons im Gebiet des COULOMBpotentials gelegen ist: bei diesen Zuständen muß $r_1 \gg r_0$ sein. Der Satz gewährleistet durchaus nicht die Existenz eines stationären Zustandes ψ_0 mit einem Radius r_0 in dem Potentialtopf (141), da in diesem Fall die ψ_0 -Wolke des Elektrons in ein Gebiet eingeschlossen wäre, in dem das Potential wesentlich verschieden vom COULOMBpotential ist.

Wie groß auch der Radius r_0 der Funktion ψ_0 in (141) sei, der Satz gewährleistet nur die Existenz lokaler Zustände mit weitaus größeren Radien r_1 in dem Potentialtopf. Die Überlegungen von MOTT und GURNEY bilden also keinen Beweis für die Existenz von „self consistent“ Zuständen.

Nimmt man an, daß infolge einer Fluktuation der Schwingungen oder einer zeitweiligen Störung durch äußere Kräfte ein Polarisationspotentialtopf von der Form (141) entstanden ist, so kann sich nach dem erwähnten Satz in diesem ein Elektron lokalisieren, indem es in den Zustand ψ_1 fällt. Da jedoch $r_1 \gg r_0$ ist, kann man leicht zeigen, daß die ψ_1 -Wolke des Elektrons zu sehr „verschmiert“ ist, daß sein Feld nicht ausreicht, um die ursprüngliche Polarisierung des Kristalls aufrechtzuerhalten. Nach Aufhören der äußeren Kräfte beginnt also eine Depolarisation, durch die sich der Radius der Funktion ψ_1 vergrößert. Das Problem, ob diese Depolarisation zum völligen Verschwinden des Polarisationspotentialtopfes führt, oder ob sich ein „self consistent“ lokalisierter Zustand bildet, läßt sich auf Grund der Erwägungen von MOTT und GURNEY nicht lösen.

Ganz Ähnliches läßt sich zu dem Beweis der Behauptung sagen, daß die Vereinigung eines zweiten Elektrons mit einem F' -Zentrum und damit die Bildung eines stabilen F'' -Zentrums möglich sei [MOTT und GURNEY (1940) S. 130].

Übersetzt von H. VOGEL

Literatur

- ARSENJEWA, A. N., Z. Phys. **37**, 701, 1926.
 BLOCHINZEW, D. I., Žurn. eksper. teor. Fiz. **6**, 1053, 1936.
 BLOCHINZEW, D. I. und DAWYDOW, B. I., Doklady Akad. Nauk SSSR **20**, 279, 1938.
 BOGOLJUBOW, N. N., Ukr. Mat. Žurn. **2**, 3, 1950.
 BRINKMAN, H. und VLAM, Ch. C., Physica **14**, 650, 1949.
 DAWYDOW, B. I., Žurn. eksper. teor. Fiz. **10**, 1342, 1940.
 DEIGEN, M. F., Žurn. eksper. teor. Fiz. **21**, 992, 1951.
 ENGELHARD, E., Ann. Physik **17**, 501, 1933.
 FONDA, G., Journ. Phys. Chem. **48**, 303, 1944.
 FRENKEL, J. I., Sowj. Phys. **9**, 158, 1936.
 FRÖHLICH, H., PELZER, H. und ZIENAU, S., Phil. Mag. **41**, 221, 1950.
 GYULAI, Z., Z. Phys. **32**, 103, 1925.
 LANDAU, L. D., Sowj. Phys. **3**, 664, 1933.
 LANDAU, L. D. und PEKAR, S. I., Žurn. eksper. teor. Fiz. **18**, 419, 1948.
 LASCHKARJOW, W. J., Žurn. eksper. teor. Fiz. **18**, 917, 962, 1948.
 LASCHKARJOW, W. J., Žurn. eksper. teor. Fiz. **19**, 876, 1949.
 LASCHKARJOW, W. J., Doklady Akad. Nauk SSSR **70**, 813, 1950.
 LASCHKARJOW, W. J., Izvestija Akad. Nauk. SSSR (Ser. Fiz.) **14**, 199, 1950.
 LASCHKARJOW, W. J., Trudy Inst. Fiz. Akad. Nauk USSR, Heft 3, 3, 1952.
 LJOWSCHIN, W. L., Photolumineszenz fester und flüssiger Stoffe, Gostechisdat 1951.
 MOSKWIN, A. W., Izvestija Akad. Nauk SSSR (Ser. Fiz.) **9**, 429, 1945.
 MOSKWIN, A. W., Kathodenlumineszenz, Gostechisdat 1948.
 MOTT, N. F., Proc. Cambr. Phil. Soc. **34**, 568, 1938.
 MOTT, N. F., Proc. Roy. Soc. (A) **171**, 27, 1939.
 MOTT, N. F. und GURNEY, R. W., Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford 1940.
 PAULI, W., Allgemeine Grundlagen der Wellenmechanik, Handb. d. Phys. **24/1**, § 11, Berlin 1933.
 PEKAR, S. I., Žurn. eksper. teor. Fiz. **9**, 534, 1939.
 PEKAR, S. I., Žurn. eksper. teor. Fiz. **10**, 1210, 1940.
 PEKAR, S. I., Izvestija Akad. Nauk SSSR (Ser. Fiz.) **5**, 422, 1941.
 PEKAR, S. I., Žurn. eksper. teor. Fiz. **16**, 933, 1946a.
 PEKAR, S. I., Žurn. eksper. teor. Fiz. **16**, 341, 1946b.
 PEKAR, S. I., Žurn. eksper. teor. Fiz. **16**, 335, 1946c.
 PEKAR, S. I., Žurn. eksper. teor. Fiz. **17**, 868, 1947.
 PEKAR, S. I., Žurn. eksper. teor. Fiz. **18**, 525, 1948a (deutsche Übersetzung in: Abh. Sowj. Phys. II, 61, 1951).
 PEKAR, S. I., Žurn. eksper. teor. Fiz. **18**, 105, 1948b.
 PEKAR, S. I., Žurn. eksper. teor. Fiz. **19**, 796, 1949 (deutsche Übersetzung in: Sowjetwissenschaft, Heft 4/1949, S. 145).
 PEKAR, S. I., Žurn. eksper. teor. Fiz. **20**, 510, 1950a.
 PEKAR, S. I., Žurn. eksper. teor. Fiz. **20**, 267, 1950b (deutsche Übersetzung in: Abh. Sowj. Phys. I, 47, 1951).
 PEKAR, S. I., Untersuchungen über die Elektronen-Theorie der Kristalle, Gostechisdat 1951 (deutsche Übersetzung: Akademie-Verlag Berlin 1953).
 PEKAR, S. I., Žurn. techn. Fiz. **22**, 1062, 1952a.
 PEKAR, S. I., Žurn. eksper. Fiz. **22**, 641, 1952b.

- PEKAR, S. I. und DEIGEN, M. F., Žurn. eksper. teor. Fiz. **18**, 481, 1948.
- PEKAR, S. I. und KRIWOGLAS, M. A., Trudy Inst. Fiz. Akad. Nauk USSR, Heft 4, 37, 1953.
- PEKAR, S. J. und PERLIN, J. J., Žurn. eksper. teor. Fiz. **20**, 271, 1950 (deutsche Übersetzung in: Abh. Sowj. Phys. I, 53, 1951).
- PEKAR, S. I. und TOMASSEWITSCH, O. F., Žurn. eksper. teor. Fiz. **21**, 1218, 1951.
- PEKAR, S. I. und TOMASSEWITSCH, O. F., Trudy Fiz. Fak. KGU (Kiewer Staatl. Univ.), Heft 6, 31, 1952.
- PERLIN, J. J., Žurn. eksper. teor. Fiz. **21**, 547, 1951.
- POHL, R. W., Proc. Roy. Soc. **49** (extra part.), 3, 1937.
- RYWKIN, S. M., Žurn. techn. Fiz. **18**, 1521, 1948.
- RYWKIN, S. M., Doklady Akad. Nauk SSSR **68**, 487, 1949.
- RYWKIN, S. M., Žurn. eksper. teor. Fiz. **20**, 139, 1950 (deutsche Übersetzung in: Abh. Sowj. Phys. II, 73, 1951).
- SCHÖNWALD, B., Ann. Physik **15**, 395, 1932.
- SCHOTTKY, W. und SPENKE, E., Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken **18**, 1, 1939.
- SHUSE, W. P. und RYWKIN, S. M., Doklady Akad. Nauk SSSR **58**, 1629, 1947.
- SHUSE, W. P. und RYWKIN, S. M., Doklady Akad. Nauk SSSR **68**, 673, 1949.
- SHUSE, W. P. und RYWKIN, S. M., Žurn. eksper. teor. Fiz. **20**, 152, 1950 (deutsche Übersetzung in: Abh. Sowj. Phys. II, 91, 1951).
- SILBERMANN, G. J., Žurn. eksper. teor. Fiz. **19**, 135, 1949a.
- SILBERMANN, G. J., Žurn. eksper. teor. Fiz. **19**, 146, 1949b.
- SMAKULA, A., Gött. Nachr. **1**, 55, 1934.
- SOMMERFELD, A. und BETHE, H., Elektronentheorie der Metalle, Handb. d. Phys. **24/2**, Berlin 1933.
- TJABLIKOW, S. W., Žurn. eksper. teor. Fiz. **21**, 377, 1951a.
- TJABLIKOW, S. W., Žurn. eksper. teor. Fiz. **21**, 16, 1951b.
- TJABLIKOW, S. W., Žurn. eksper. teor. Fiz. **22**, 513, 1952.
- TOLPYGO, K. B., Žurn. eksper. teor. Fiz. **20**, 497, 1950.
- TOLPYGO, K. B., Izvestija Akad. Nauk SSSR (Ser. Fiz.) **16**, 46, 1952.
- TOLPYGO, K. B., Trudy Inst. Fiz. Akad. Nauk. USSR, Heft 2, 25, 1952.
- TOMASSEWITSCH, O. F., Žurn. eksper. teor. Fiz. **21**, 1223, 1951.
- TOMASSEWITSCH, O. F., Trudy Fiz. Fak. KGU (Kiewer Staatl. Univ.), Heft 6, 37, 1952.
- VLAM, CH. C., Physica **15**, 609, 1949.

Allgemeine phänomenologische Theorie der Supraleitung

Von H. KOPPE

(1 Abbildung)

Inhalt:

1. Einleitung
2. Thermodynamik irreversibler Prozesse
3. Freie Energie und Bewegungsgleichungen des Supraleiters
4. Spezielle Ansätze
5. Ein Beispiel zur nichtlinearen Theorie
6. Allgemeine Bewegungsgleichungen
7. Prozesse bei variabler Temperatur
8. Gleichgewichtsbedingungen
9. Gleichgewichtsbedingung für den dicken Supraleiter
10. Eindeutigkeitssatz
11. Kräfte der Supraströme auf die Materie

1. Einleitung

Die phänomenologische Theorie der Supraleitung ist von LONDON und v. LAUE begründet worden. Es wird angenommen, daß sich der Strom im Supraleiter zusammensetzt aus dem „Normalstrom“ \mathfrak{J}^n und dem Supraström \mathfrak{J}^s . Es gelten die MAXWELLSchen Gleichungen (s. unten, Abschnitt 3) einschließlich des OHMSchen Gesetzes für den Normalstrom. Für \mathfrak{J}^s gelten zusätzlich die beiden Gleichungen

$$\frac{\partial}{\partial t} \lambda \mathfrak{J}^s = \mathfrak{E} \quad (1.1)$$

$$c \operatorname{rot} \lambda \mathfrak{J}^s + \mathfrak{S} = 0. \quad (1.2)$$

Dabei ist die LONDONSche Konstante λ eine für den Supraleiter charakteristische Materialkonstante.

Von diesen beiden Gleichungen ist die erste als Ersatz für das OHMSche Gesetz verhältnismäßig evident, die zweite dagegen eine ad hoc eingeführte Zusatzhypothese, die es aber nun gerade ermöglicht, Experimente an einfach und mehrfach zusammenhängenden Supraleitern im Magnetfeld richtig zu beschreiben. Die Gleichung (1.2) hat den Charakter einer Nebenbedingung: Die Zeitableitung der linken Seite von (1.2) verschwindet als Folge von (1.1) und den MAXWELLSchen Gleichungen. Die LONDONSchen Gleichungen geben (von Skineffekt abgesehen, vgl. PIPPARD 1950) eine gute Beschreibung der meisten Experimente, wie das in den Monographien von v. LAUE (1949) und LONDON (1950) im einzelnen dargestellt ist.

Trotzdem hat die LONDONSche Theorie in der letzten Zeit verschiedene Umformungen erfahren, die durch modellmäßige Vorstellungen nahegelegt wurden. v. LAUE (1948) hat die Möglichkeit betrachtet, daß die LONDONSche Konstante ein Tensor ist. KOPPE (1949, 1950) hat von der HEISENBERGSchen Theorie aus

gehend eine nichtlineare Verallgemeinerung entwickelt; zunächst unter etwas einschränkenden Annahmen, die dann von v. LAUE (1949b) beseitigt wurden. Später hat KOPPE (1951) die „Konstante“ λ selbst als Feldfunktion betrachtet. Schließlich hat GINSBURG (1950) eine Theorie vorgeschlagen, die zwar keine echte phänomenologische Theorie ist, da sie makroskopisch unbeobachtbare Größen enthält, die aber wenigstens in gewissen Näherungen auf eine nichtlineare Theorie mit veränderlichem λ hinausläuft.

Die Schwierigkeit derartiger Verallgemeinerungen liegt darin, daß man die beiden Gleichungen (1.1), (1.2) nicht beliebig abändern kann, sondern immer zeigen muß, daß das System nachher noch gewisse Forderungen erfüllt. Diese sind: 1. Der Schwellenwert des dicken Supraleiters muß unverändert bleiben. 2. Der Zustand des einfach zusammenhängenden Supraleiters im Magnetfeld muß durch das Feld allein bestimmt und unabhängig von der Vorgeschichte sein. Beide Fragen stehen in engem Zusammenhang mit der Thermodynamik der Supraleitung. Man kann sie am besten übersehen, wenn man von vornherein von der Thermodynamik irreversibler Prozesse ausgeht. Das soll im folgenden geschehen. Dabei ergibt sich eine geschlossene Theorie, die alle bisher betrachteten als Sonderfälle enthält.

2. Thermodynamik irreversibler Prozesse¹⁾

In einem Kontinuum werden thermodynamische Prozesse beschrieben durch einen Wärmestrom \mathfrak{Q} und einen Arbeitsstrom \mathfrak{A} , die mit der Energiedichte u , der Entropiedichte s und der Dichte der Entropie-Erzeugung σ zu verknüpfen sind. Der erste Hauptsatz, der die Erhaltung der Energie ausspricht, lautet offenbar:

$$\operatorname{div} \mathfrak{A} + \operatorname{div} \mathfrak{Q} + \frac{\partial u}{\partial t} = 0. \quad (2.1)$$

Der zweite Hauptsatz hat die Form:

$$\operatorname{div} \left(\frac{\mathfrak{Q}}{T} \right) + \frac{\partial s}{\partial t} = \sigma \geq 0. \quad (2.2)$$

Die wesentliche Aussage ist dabei, daß die Dichte der Entropievermehrung σ positiv sein muß. Führt man die Dichte der freien Energie $f = u - Ts$ ein, so bekommt man

$$-\frac{\partial f}{\partial t} = \operatorname{div} \mathfrak{A} + \frac{1}{T} \mathfrak{Q} \operatorname{grad} T + s \frac{\partial T}{\partial t} + T\sigma. \quad (2.3)$$

Für isotherme Prozesse ergibt sich daraus:

$$-\frac{\partial f}{\partial t} = \operatorname{div} \mathfrak{A} + T\sigma. \quad (2.4)$$

Diese Gleichung wird normalerweise zur Ermittlung der freien Energie benutzt. Wir wollen im folgenden den Zusammenhang umkehren, indem wir die freie Energie f vorgeben und dann feststellen, welche Bewegungsgleichungen auf Grund von (2.4) thermodynamisch möglich sind.

¹⁾ Vgl. etwa DE GROOT (1951).

Zur Aufteilung der rechten Seite von (2.4) in eine Divergenz und ein positives Glied ist noch zu bemerken, daß \mathfrak{A} und σ Funktionen der Zustandsgrößen sein müssen. Ohne diese Einschränkung könnte man natürlich immer Vektorfelder \mathfrak{A} finden, die (2.4) mit $\sigma = 0$ erfüllen. So lassen sich aber nur solche Terme zu $\text{div } \mathfrak{A}$ zusammenfassen, die mindestens linear in den Raumableitungen der Zustandsgrößen sind. Dieses Argument wird im folgenden wiederholt benutzt werden.

3. Freie Energie und Feldgleichungen des Supraleiters

Wir betrachten zunächst isotherme Zustände. Ein Zustand ist dann beschrieben, wenn \mathfrak{E} , \mathfrak{H} , der Normalstrom \mathfrak{J}^n , der Suprastrom \mathfrak{J}^s und gewisse Parameter η_i , die später eingeführt werden, als Funktionen von \mathfrak{r} gegeben sind. Die freie Energie f muß demnach eine Funktion dieser Größen sein.

v. LAUE hat neben dem Suprastrom \mathfrak{J}^s noch einen Supraimpuls \mathfrak{G} eingeführt. In der Mechanik spielt der Impuls eine grundlegendere Rolle als die Geschwindigkeit. Wir benutzen diese Assoziation und betrachten im folgenden \mathfrak{G} als die wesentliche Zustandsgröße des Supraleiters, die in der obigen Liste an die Stelle von \mathfrak{J}^s zu treten hat.

Um die wesentlichen Gesichtspunkte besser hervortreten zu lassen, machen wir im folgenden die übliche Annahme, daß Dielektrizitätskonstante und Permeabilität des Supraleiters gleich 1 sind¹⁾. Dann folgt aus der MAXWELLSchen Theorie, daß f die Form

$$f = \frac{1}{2} (\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2) + \Omega(\mathfrak{G}, \eta_i) \quad (3.1)$$

haben muß, wobei Ω nicht mehr von \mathfrak{E} und \mathfrak{H} abhängt. f ist nur bis auf eine Konstante bestimmt. Es sei so definiert, daß f die Differenz zwischen der absoluten freien Energie und der freien Energie f_n im feldfreien normalleitenden Zustand ist; die wahre freie Energie ist also $f + f_n$. Diese Definition spielt zunächst keine Rolle, wird sich aber später als zweckmäßig erweisen.

In der ursprünglichen Fassung der LONDONSchen Theorie ist z. B.

$$\Omega = \frac{1}{2\lambda} \mathfrak{G}^2 - \Delta f, \quad (3.2)$$

wobei $\Delta f = f_n - f_s$ den Phasenumwandlungsanteil der freien Energie bedeutet. Es ist manchmal bequem, Ω allgemein in dieser Weise zu trennen; wir definieren: $\Omega(\mathfrak{G}, \eta_i) = \Omega^\circ(\mathfrak{G}, \eta_i) - \Delta f(\eta_i)$; $\Omega^\circ = 0$ für $\mathfrak{G} = 0$. (3.3)

Wir setzen nun (3.1) in (2.4) ein und formen zunächst den Feldanteil um:

$$-\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathfrak{E} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} - \mathfrak{H} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} - \frac{\partial \Omega}{\partial t}.$$

¹⁾ Im Hinblick auf die Behauptung von GINSBURG (1952), daß Supraleiter extrem hohe Werte der Dielektrizitätskonstanten aufwiesen, sei bemerkt, daß es keine Schwierigkeiten bereitet, sich von dieser Annahme frei zu machen. Man muß dann neben \mathfrak{E} und \mathfrak{H} noch \mathfrak{D} und \mathfrak{B} einführen. Neue Effekte (Abhängigkeit der DK vom Suprastrom) treten nur auf, falls auch Ω von den elektrischen Feldgrößen abhängt.

Jetzt ziehen wir die MAXWELLSchen Gleichungen heran:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} &= -c \operatorname{rot} \mathfrak{E} \\ \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} &= c \operatorname{rot} \mathfrak{H} - \mathfrak{J}^n - \mathfrak{J}^s \\ \mathfrak{J}^s &= \sigma_{el} \mathfrak{E}.\end{aligned}$$

Damit ergibt sich aus (2.4)

$$\operatorname{div} c [\mathfrak{H} \times \mathfrak{E}] + \sigma_{el} \mathfrak{E}^2 + \mathfrak{E} \mathfrak{J}^s - \frac{\partial \Omega}{\partial t} = \operatorname{div} \mathfrak{A} + T\sigma.$$

Hier sind die beiden ersten Terme links bereits eine Divergenz (des Poyntingvektors) und ein positiver Dissipationsterm (die JOULEsche Wärme). Wenn sich die beiden verbleibenden Terme ebenso umformen lassen:

$$\mathfrak{E} \mathfrak{J}^s - \frac{\partial \Omega}{\partial t} = \operatorname{div} \mathfrak{A}' + T\sigma' \quad (3.4)$$

Dann ist (2.4) mit $\mathfrak{A} = \mathfrak{A}' + c[\mathfrak{H} \times \mathfrak{E}]$ und $T\sigma = T\sigma' + \sigma_{el}\mathfrak{E}^2$ erfüllt. Wir benutzen in Zukunft (3.4), wo \mathfrak{E} und \mathfrak{H} schon weitgehend eliminiert sind.

Wir betrachten nun zunächst den Fall, daß Ω nur von \mathfrak{G} abhängt und alle anderen Parameter feste Werte haben. (Der allgemeine Fall wird in Abschnitt 6 nachgeholt.) Aus (3.4) wird dann

$$\mathfrak{E} \mathfrak{J}^s - \frac{\partial \Omega}{\partial \mathfrak{G}} \frac{\partial \mathfrak{G}}{\partial t} = \operatorname{div} \mathfrak{A}' + T\sigma'.$$

Dabei ist $\frac{\partial \Omega}{\partial \mathfrak{G}}$ der Vektor mit den Komponenten $\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mathfrak{G}_x}, \dots\right)$.

Diese Gleichung muß zweierlei liefern: 1. die „Bewegungsgleichung“ für \mathfrak{G} , und 2. eine Beziehung zwischen \mathfrak{G} und \mathfrak{J}^s , die bisher noch offen gelassen worden war.

Da keinerlei Raumableitungen von Feldgrößen auftreten, muß $\mathfrak{A}' = 0$ sein. Es liegt nahe, dann auch $\sigma' = 0$ zu setzen, und

$$\dot{\mathfrak{G}} = \mathfrak{E} \quad (3.5)$$

$$\mathfrak{J}^s = \frac{\partial \Omega}{\partial \mathfrak{G}} \quad (3.6)$$

zu wählen.

Nimmt man die Rotation von (3.5) und drückt $\operatorname{rot} \mathfrak{E}$ durch \mathfrak{H} aus, so ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\operatorname{rot} \mathfrak{G} + \frac{1}{c} \mathfrak{H} \right) = 0$$

Wir können also, ohne in Widersprüche zu geraten, an Stelle von (1.2) postulieren:

$$\boxed{c \operatorname{rot} \mathfrak{G} + \mathfrak{H} = 0} \quad (3.7)$$

An dieser Gleichung, die die allgemeine Formulierung der zweiten LONDONSchen Gleichung darstellt, soll im folgenden unter allen Umständen festgehalten werden. Wir hatten schon oben darauf hingewiesen, daß sie den Charakter einer Nebenbedingung hat. Aus diesem Grunde konnte sie bei der Ableitung der Bewegungsgleichungen nicht mit herauskommen. Es sei an dieser Stelle

nochmals betont, daß es im Wesen der hier vorgetragenen Methode liegt, daß man von der Thermodynamik ausgeht und die Bewegungsgleichungen so zu bestimmen sucht, daß sie sich in die Thermodynamik einfügen. Die letztere Forderung stellt eine notwendige Bedingung dar, legt aber die Bewegungsgleichungen nicht eindeutig fest.

Im Hinblick auf späteres sei angemerkt, daß (3.7) nicht nur mit (3.5), sondern auch noch mit der erweiterten Fassung

$$\dot{\mathcal{G}} = \mathcal{G} + \text{grad } V \quad (3.6')$$

verträglich ist, da die Rotation eines Gradienten verschwindet.

Vorläufig können wir jedoch davon keinen Gebrauch machen, und zwar aus Grund des folgenden allgemeinen Prinzips: In einem Supraleiter sind stationäre Zustände möglich, bei denen alle Zeitableitungen verschwinden. Außerdem müssen aber für stationäre Zustände alle Dissipationsglieder verschwinden und das so entstehende Gleichungssystem muß kompatibel sein. Nun haben wir als Dissipationsglied bis jetzt nur die JOULEsche Wärme, und es folgt, daß in stationären Zuständen $\mathcal{G} = 0$ sein muß. Dann folgt aber aus (3.8), daß V für stationäre Zustände konstant sein muß. Das kann man nur erreichen, wenn man für V eine Funktion der Dissipationsglieder wählt. Im Augenblick kommt also nur in Frage: $V = V(\mathcal{G}^2)$ und das würde in (3.4b) links ein Glied $-\frac{\partial \Omega}{\partial \mathcal{G}} \text{grad } V(\mathcal{G}^2)$ ergeben, welches gleich $T\sigma' > 0$, also nichtnegativ sein müßte. Das ist aber nicht möglich, da \mathcal{G} und \mathcal{E} voneinander unabhängig sind.

4. Spezielle Ansätze

Wir erhalten verschiedene Theorien der Supraleitung, wenn wir für Ω (bzw. $\Omega^0(\mathcal{G})$) geeignete Ansätze machen. Sie unterscheiden sich lediglich bezüglich des Zusammenhangs zwischen \mathfrak{J}^s und \mathcal{G} nach (3.6).

A. Der bereits erwähnte Ansatz $\Omega^0 = \frac{1}{2\lambda} \mathcal{G}^2$ führt auf $\mathfrak{J}^s = \frac{\mathcal{G}}{\lambda}$. Setzt man $\mathcal{G} = \lambda \mathfrak{J}^s$ in (3.5) und (3.7) ein, so kommt man auf die ursprüngliche LONDONSche Fassung zurück.

B. Eine naheliegende Verallgemeinerung von (4.1) ist

$$\Omega^0 = \sum_{i,k} \frac{1}{2} \eta_{ik} \mathcal{G}_i \mathcal{G}_k. \quad (4.2)$$

Die Koeffizientenmatrix der quadratischen Form kann als symmetrisch vorausgesetzt werden, da sich ein antisymmetrischer Teil wegheben würde. Aus (4.2) folgt

$$\mathfrak{J}_i^s = \sum_k \eta_{ik} \mathcal{G}_k$$

oder, wenn λ_{ik} die zu η_{ik} inverse Matrix ist,

$$\mathcal{G}_k = \sum_i \lambda_{ki} \mathfrak{J}_i^s.$$

Das ist die von v. LAUE (1948) vorgeschlagene Verallgemeinerung. Da die Reziproke einer symmetrischen Matrix wieder symmetrisch ist, ergeben sich die v. LAUESchen Symmetriebedingungen $\lambda_{ik} = \lambda_{ki}$ hier ganz von selbst.

C. Die Gleichungen (3.5) bis (3.7) enthalten bereits die allgemeine Form der nichtlinearen Theorie, solange man nur \mathfrak{G} als Variable hat. Die Gestalt von Ω ist nicht ganz gleichgültig. Wie unten gezeigt wird, muß die Bedingung

$$(\mathfrak{G} - \mathfrak{G}') \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mathfrak{G}} - \frac{\partial \Omega}{\partial \mathfrak{G}'} \right) \geq 0 \quad (4.3)$$

erfüllt sein. Anschaulich bedeutet das, daß die Zunahme des Suprastromes und die Zunahme des Supraimpulses immer einen spitzen Winkel einschließen müssen; das heißt also etwa, daß ein elektrisches Feld wirklich beschleunigend wirken muß.

In den Arbeiten von KOPPE (1949, 1950) und v. LAUE (1949, 1949b) wird noch der Suprastrom \mathfrak{J}^s als Variable benutzt. Auf Grund von (3.6) kommt das auf eine Legendre-Transformation hinaus, und man kann (3.6) ersetzen durch

$$\mathfrak{G} = \frac{\partial \Omega}{\partial \mathfrak{J}^s}; \quad \bar{\Omega} = \mathfrak{G} \mathfrak{J}^s - \Omega. \quad (4.4)$$

Aus (4.4) folgt dann unmittelbar die v. LAUESche Integrabilitätsbedingung

$$\frac{\partial \mathfrak{G}_i}{\partial \mathfrak{J}_k^s} = \frac{\partial \mathfrak{G}_k}{\partial \mathfrak{J}_i^s}.$$

Die Bedingung (4.3) kann geschrieben werden $\Delta \mathfrak{J}^s \cdot \Delta \mathfrak{G} > 0$ und ist deshalb gegenüber der Legendre-Transformation invariant.

5. Ein Beispiel zur nichtlinearen Theorie¹⁾

Die nichtlineare Theorie war ursprünglich entwickelt worden, um zu zeigen, daß sich die von der HEISENBERGSchen Theorie geforderten Stromsättigungseffekte widerspruchsfrei in die phänomenologische Theorie einbauen lassen. Die Forderung war dabei, daß der Betrag $|\mathfrak{J}^s|$ des Suprastromes einen temperaturabhängigen Maximalwert I_M nirgends auch nur kurzzeitig überschreiten darf. Da nach (3.5) der Supraimpuls unbeschränkt zunehmen kann, muß man das durch eine geeignete Wahl von $\mathfrak{J}^s(\mathfrak{G})$ erreichen. Da es nicht möglich war, theoretische Aussagen über diese Funktion (resp. über Ω^c) zu bekommen, wurde der mathematisch bequeme Ansatz

$$\mathfrak{J}^s = \frac{\mathfrak{G}}{\lambda \sqrt{1 + G^2/\lambda^2 I_M^2}} \quad (5.1)$$

gewählt, der entsteht, wenn man setzt

$$\Omega^c = \lambda I_M^2 (1 + G^2/\lambda^2 I_M^2)^{1/2} - \lambda I_M^2. \quad (5.2)$$

Aus (5.1) folgt unmittelbar, daß $|\mathfrak{J}^s| \leq I_M$.

Die Nichtlinearität der Feldgleichungen macht sich im wesentlichen bei der Struktur der Eindringsschicht bemerkbar. Nach der linearen Theorie hat man für die Stromverteilung im supraleitenden Halbraum ($z > 0$):

$$\bar{\mathfrak{J}}_x^s = I^c e^{-z/cV\lambda^-}; \quad I^c = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} H^c. \quad (5.3)$$

¹⁾ Vgl. KOPPE (1949, 1950).

Dabei ist H° das Magnetfeld an der Oberfläche. Läßt man H° wachsen, dann kann $|\mathfrak{J}^s|$ größer als I_M werden. Das geschieht vor allem bei tiefen Temperaturen, da dort der Supraleiter einen hohen magnetischen Schwellenwert hat und I_M für $T=0$ nach Null gehen sollte. Andererseits muß wegen der MAXWELLSchen Gleichungen der gesamte Abschirmstrom, also das Integral über \mathfrak{J}^s , gleich cH° sein. Das ist nur möglich, wenn der Suprastrom langsamer abfällt und damit das Magnetfeld tiefer in den Supraleiter eindringt.

Bei der linearen Theorie bestimmt eine Messung der Eindringtiefe die Konstante λ , und Messungen werden meist so ausgewertet, daß man den entsprechenden Wert von λ berechnet. Auch im allgemeinen Fall kann man die Auswertung in dieser Weise durchführen, und man erhält dann einen scheinbaren Wert λ_{eff} . Die oben betrachtete nichtlineare Theorie sollte dann dazu führen, daß λ_{eff} von der Stärke des äußeren Magnetfeldes abhängt, in dem die Messung durchgeführt wird. Eine ins Einzelne gehende Diskussion findet sich bei KOPPE (1950).

Experimentell sind solche Effekte von PIPPARD (1950b) aufgefunden worden. Die Abweichungen selbst sind allerdings im untersuchten Bereich sehr klein und liegen wesentlich unter den von KOPPE angegebenen. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß den damals berechneten Werten der willkürliche Ansatz (5.2) und eine sehr grobe Abschätzung der Maximalstromstärke I_M zugrunde liegt. Es genügt deshalb eine qualitative Übereinstimmung.

Die Möglichkeit, nichtlineare Effekte an Supraleitern durch die Erzeugung von Oberschwingungen elektrischer Wellen („Klirrfaktor“) nachzuweisen, ist von HEYWANG (1950) theoretisch untersucht worden.

6. Allgemeine Feldgleichungen

Es dürfte ziemlich wahrscheinlich sein, daß sich in einem Supraleiter eine Größe ϱ_s als „Dichte der Supraleitungselektronen“ konstruieren läßt, obwohl natürlich eine Einteilung in Supra- und Normalleitungselektronen im Hinblick auf die Ununterscheidbarkeit der Elektronen *cum grano salis* zu verstehen ist. Ferner ist anzunehmen, daß sich ϱ_s auf einen temperaturabhängigen Gleichgewichtswert einstellt und daß dadurch im wesentlichen die Temperaturabhängigkeit von λ zustandekommt. Wenn das richtig ist, dann brauchen aber λ und ϱ_s nicht immer den Gleichgewichtswert zu haben, und das würde bedeuten, daß man ϱ_s statt als Konstante als Feldgröße neben \mathfrak{G} einzuführen hätte. Das ist von KOPPE (1951) untersucht worden, wobei er sich zunächst auf stationäre Zustände beschränkte.

Wir wollen dieses Problem jetzt allgemein behandeln, wobei wir uns wieder auf einen rein phänomenologischen Standpunkt stellen. Dazu nehmen wir an, daß der Zustand eines Supraleiters nicht nur von \mathfrak{G} , sondern noch von einer Reihe skalarer Feldgrößen η_i abhängt. – Über die Bedeutung der η_i brauchen wir nichts zu wissen. In Gleichung (3.1) hatten wir diese Möglichkeit bereits vorgemerkt. Wir können jetzt wieder unmittelbar an (3.4b) anknüpfen und erhalten, wenn wir gleich noch aus (3.6) und (3.8) einsetzen:

$$-\frac{\partial \Omega}{\partial \mathfrak{G}} \text{grad } V - \sum \frac{\partial \Omega}{\partial \eta_i} \eta_i = \text{div } \mathfrak{A}'' + T \sigma''. \quad (6.1)$$

Wir wollen zunächst versuchen, ohne eine Abänderung der ersten LONDONschen Gleichung auszukommen, und setzen demzufolge zunächst $V = 0$. Es ist offenbar unmöglich, aus der linken Seite eine Divergenz herauszutrennen oder sie identisch zum Verschwinden zu bringen. Folglich muß gelten: $\mathfrak{V}'' = 0$ und

$$-\sum \frac{\partial \Omega}{\partial \eta_i} \dot{\eta}_i = T\sigma'' > 0.$$

Das kann man erfüllen durch

$$\dot{\eta}_i = M_i \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \eta_1}, \dots, \frac{\partial \Omega}{\partial \eta_k} \right)$$

wenn die k Funktionen M_i der k Veränderlichen so beschaffen sind, daß

$$\sum_i x_i M_i(x_1, \dots, x_k) \geq 0 \quad (6.2)$$

für alle Werte der x_i gilt.

Man wird annehmen können, daß die Abweichungen der η_i von den Gleichgewichtswerten und damit die $\frac{\partial \Omega}{\partial \eta_i}$ immer klein bleiben. In diesem Fall

kann man sich mit einer linearen Näherung begnügen und

$$\dot{\eta}_i = -\sum \mu_{ie} \frac{\partial \Omega}{\partial \eta_e} \quad (6.3)$$

setzen. (6.2) führt dann auf die bekannte Bedingung dafür, daß die quadratische Form $\sum \mu_{ie} x_i x_e$ nichtnegativ ist.

Wir wollen uns auf den Ansatz (6.3) und ein einziges η beschränken. Wir haben dann als zusätzliche Gleichung

$$\dot{\eta} = -\mu \frac{\partial \Omega}{\partial \eta} \quad (6.4)$$

und neben der JOULEschen Wärme noch das zusätzliche Dissipationsglied

$$T\sigma'' = \mu \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \eta} \right)^2. \quad (6.5)$$

Wir wollen kurz überlegen, was die beiden Gleichungen bedeuten, wenn wir für η etwa ϱ_s wählen. Man kann die Entstehung der Supraleitungselektronen in einem Supraleiter als eine Art chemische Reaktion auffassen. (6.4) ist dann ein naheliegender Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit in der Nähe des Gleichgewichtes. Andererseits ist mit dem Ablauf einer Reaktion eine Entropieerzeugung verbunden: es ist deshalb klar, daß wir neben der JOULEschen Wärme noch ein weiteres Dissipationsglied haben müssen.

Andererseits gibt gerade die vorstehende Überlegung Anlaß, mit (6.4) noch nicht ganz zufrieden zu sein. Denn da der Suprastrom eine Bewegung der Supraelektronen darstellt, sollte es zu lokalen zeitlichen Änderungen von ϱ_s auch durch die Mitführung räumlicher Unterschiede kommen. Das heißt, daß man in (6.4) rechts noch ein Glied von der Form $\text{const. div } \mathfrak{S}^s$ haben möchte. Eine formale Möglichkeit dazu ergibt sich, wenn wir uns erinnern, daß (6.4) aus der speziellen Annahme $V = 0$ folgte. Wir ziehen jetzt die Möglichkeit $V \neq 0$ in Betracht. Nach dem am Ende von Abschnitt 3 Gesagten muß V eine Funktion

der Dissipationsglieder sein. E^2 war ausgeschlossen worden. Wir können aber jetzt den Ansatz

$$V = -\kappa \frac{\partial \Omega}{\partial \eta}$$

untersuchen, indem wir (6.4) zu

$$\dot{\eta} = -\mu \frac{\partial \Omega}{\partial \eta} - F$$

erweitern. Geht man damit in (6.1) ein, so kommt, wenn man noch die Definition von \mathfrak{J}^s berücksichtigt,

$$\mathfrak{J}^s \operatorname{grad} \left(\kappa \frac{\partial \Omega}{\partial \eta} \right) + \mu \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \eta} \right)^2 + \frac{\partial \Omega}{\partial \eta} \cdot F = \operatorname{div} \mathfrak{U}'' + T \sigma''$$

oder nach Umformung des ersten Gliedes:

$$\operatorname{div} \left\{ \kappa \frac{\partial \Omega}{\partial \eta} \mathfrak{J}^s \right\} + \mu \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \eta} \right)^2 + \frac{\partial \Omega}{\partial \eta} (F - \kappa \operatorname{div} \mathfrak{J}^s) = \operatorname{div} \mathfrak{U}'' + T \sigma''.$$

Diese Gleichung ist erfüllt, wenn man setzt:

$$\dot{\eta} = -\mu \frac{\partial \Omega}{\partial \eta} - \kappa \operatorname{div} \mathfrak{J}^s \quad (6.6)$$

$$\mathfrak{U}'' = \kappa \frac{\partial \Omega}{\partial \eta} \mathfrak{J}^s \quad (6.7)$$

$$T \sigma'' = \mu \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \eta} \right)^2. \quad (6.8)$$

Dabei können μ und κ noch beliebige Funktionen der Feldvariablen sein. Die Gleichungen gelten unabhängig von der modellmäßigen Bedeutung von η . Sie müssen deshalb der Form nach invariant sein gegenüber Substitutionen $\eta \rightarrow \eta' = \varphi(\eta)$. Das ist auch der Fall: Die Funktionen μ und κ transformieren sich dabei in $\mu' = \mu (d\eta/d\eta')^2$ und $\kappa' = \kappa (d\eta'/d\eta)$. Dagegen gilt $\kappa \frac{\partial \Omega}{\partial \eta} = \kappa' \frac{\partial \Omega}{\partial \eta'}$, d. h. der Arbeitsstrom und das Zusatzglied zur ersten LONDONSchen

Gleichung sind gegenüber einer Änderung von η invariant.

Über die Bedeutung von \mathfrak{U}'' und T wird man sich leicht klar, wenn man einmal annimmt, es sei $\eta = q_s$. Dann muß (6.6) für eine gehemmte Phasenumwandlung ($\mu \neq 0$) in die Kontinuitätsgleichung übergehen, daraus folgt, daß man $\kappa =$

zu setzen hat. Dann ist aber $\kappa \frac{\partial \Omega}{\partial \eta} = \frac{\partial \Omega}{\partial q_s} = \frac{\partial f}{\partial q_s}$ im wesentlichen das chemische Potential der Supraleitungselektronen, und das Zusatzglied zur LONDONSchen Gleichung ist eine Diffusionsscheinkraft, wie sie nach EINSTEIN (1905) allgemein aus einem Gradienten des chemischen Potentials folgt. Da das chemische Potential gespeicherte Arbeit darstellt, muß dann zwangsläufig ein der Mitführung des Potentials entsprechender Arbeitsstrom existieren, der durch (6.7) gegeben ist. Formal steht es natürlich frei, $\kappa = 0$ zu setzen; man kommt dann auf (6.4) zurück.

Für stationäre Zustände müssen die Dissipationsglieder verschwinden; man hat also

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \eta} = 0, \quad (6.9)$$

während in (6.6) alle Terme einzeln verschwinden. (6.9) ist die Verallgemeinerung der früher von KOPPE (1951) angegebenen Beziehung

$$\frac{1}{2} (\mathfrak{F}^s)^2 - \Delta f = 0,$$

die sich aus dem Ansatz (4.1) mit $\eta = \lambda$ ergibt.

(6.9) ist eine Gleichung zwischen η und \mathfrak{G} , die dazu benutzt werden kann, η zu eliminieren. Die Theorie für veränderliche Parameter ist also für stationäre Zustände ein Sonderfall der allgemeinen nichtlinearen Theorie mit einem $\Omega(\mathfrak{G})$, welches durch Enveloppenbildung aus $\Omega(\mathfrak{G}, \eta)$ (als Funktionenschar mit dem Parameter η aufgefaßt) gewonnen wird. Damit erledigen sich die von BECK (1952) erhobenen Einwände.

7. Veränderliche Temperatur

Wir haben von Abschnitt 3 ab nur Vorgänge bei konstanter Temperatur betrachtet, und uns daher auf die einfache Beziehung (2.4) beschränken können. Wenn wir diese Voraussetzung jetzt fallen lassen, so ist 1. nachzuprüfen, ob die bisher abgeleiteten Bewegungsgleichungen auch noch bei variabler Temperatur beibehalten werden können, und 2. die Möglichkeit gegeben, galvanothermische Effekte mit in Betracht zu ziehen. Beide Fragen sind einigermaßen unabhängig voneinander. Die Thermodynamik bedingt gewisse Beziehungen zwischen den galvanothermischen Effekten, aber nicht deren Existenz. Wir wollen deshalb auf ihre Betrachtung verzichten, und lediglich die Konsistenz des bisher betrachteten Schemas beweisen.

Die Gleichung (2.4) entsteht aus der allgemeineren Beziehung (2.3) unter der Annahme $T = \text{const}$: d. h. wenn man alle Glieder wegläßt, die Ableitungen nach den Raumkoordinaten oder nach der Zeit enthalten. Das sind in unmittelbar ersichtlicher Weise zunächst das zweite und dritte Glied in (2.3). \mathfrak{A} kann (das ist ein allgemeines thermodynamisches Prinzip) nicht von den Ableitungen von T abhängen. Dagegen können Temperaturs Ausgleichsvorgänge zu Entropieerzeugung führen. Die Glieder $T\sigma$ in (2.3) und (2.4) dürfen sich also um Terme unterscheiden, die für $T = \text{const}$ verschwinden. Um diese Verhältnisse deutlich zu machen, schreiben wir die beiden Gleichungen in der folgenden Form:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_T + \frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div } \mathfrak{A} - \frac{1}{T} \mathfrak{D} \text{ grad } T + s \frac{\partial T}{\partial t} + T\sigma + T\sigma^* = 0 \quad (7.1)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_T + \text{div } \mathfrak{A} + T\sigma = 0. \quad (7.2)$$

Dabei bedeutet $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_T$ die Zeitableitung von f bei konstantem T , und alle Symbole, die in beiden Gleichungen auftreten, haben jetzt exakt dieselbe Bedeutung.

Nun sind in den vorangehenden Abschnitten die Bewegungsgleichungen so eingerichtet worden, daß (7.2) erfüllt ist. Subtrahieren wir (7.2) von (7.1), so bleibt

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T} + s\right) \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{T} \mathfrak{D} \text{ grad } T + T\sigma^* = 0.$$

Davon verschwindet die erste Klammer wegen $\frac{\partial f}{\partial T} = -s$ und es verbleibt die Bedingung

$$\Omega \text{ grad } T < 0. \quad (7.3)$$

Das hat aber (solange galvanothermische Effekte außer Betracht bleiben) mit der Supraleitung gar nichts mehr zu tun, sondern ist eine Bedingung für den Mechanismus der Wärmeleitung. Macht man dafür z. B. den Ansatz $\Omega = -\lambda \text{ grad } T$, dann führt (7.3) auf die Bedingung $\lambda > 0$, also die Forderung, daß die Wärme von den wärmeren Stellen zu den kälteren fließt.

8. Gleichgewichtsbedingungen

Bisher haben wir stillschweigend vorausgesetzt, daß es im Raum ein festes Gebiet gibt, welches supraleitend ist, und innerhalb dessen demzufolge die bisher abgeleiteten Gleichungen gelten. Da ein Metall auf Grund einer Phasenumwandlung supraleitend wird, muß natürlich die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß diese Phasenumwandlung nicht überall eingetreten ist. Es gebe also eine Phasengrenzfläche T zwischen dem supraleitenden und normalleitenden (d. h. noch nicht supraleitend gewordenen) Material, die wir uns nach dem üblichen thermodynamischen Schema als für Supraleitung semipermeable Membran¹⁾ vorstellen können. Die Gestalt von T ist nun ein weiteres Bestimmungsstück des Zustandes des Supraleiters, und es entsteht die Frage, ob und wie sie sich im Laufe der Zeit ändert. Wir suchen hier nur die Bedingung dafür, daß sich T nicht ändert, also Gleichgewicht besteht. Dazu rechnen wir die Kräfte \mathfrak{f} aus, die notwendig sind, um T festzuhalten. Gleichgewicht herrscht, wenn \mathfrak{f} überall verschwindet, oder wenn T mit der Oberfläche des Supraleiters übereinstimmt, und \mathfrak{f} nach außen gerichtet ist.

Wir stellen uns dazu vor, daß T in einer vorgegebenen Bewegung begriffen ist und stellen die Leistungsbilanz für ein Gebiet auf, welches ein Stück von T umfaßt²⁾.

Bezüglich der Grenzfläche ist zu bemerken, daß nur ihre Form physikalische Bedeutung hat, da eine Verschiebung der Fläche in sich selbst die physikalische Situation nicht ändert. Wir können deshalb von vornherein annehmen, daß die Verschiebungsgeschwindigkeit v und die Kraft pro Flächeneinheit \mathfrak{f} immer senkrecht zur Oberfläche sind. \mathfrak{f} ist also eigentlich ein Druck. v und \mathfrak{f} sollen positiv gerechnet werden, wenn sie in das normalleitende Gebiet hineinweisen.

Abb. 1 zeigt das betrachtete Gebiet $B = B_s + B_n$ mit der Oberfläche C . B_s und B_n sind die zur Zeit t supraleitenden resp. nichtsupraleitenden Teile.

¹⁾ d. h. „für Metall durchlässig, aber für Supraströme undurchlässig“. Natürlich ist das eine praktisch unmögliche Fiktion, aber das macht bekanntlich für thermodynamische Betrachtungen nichts aus.

²⁾ Diese Methode wird (in unpräziser Form) bereits von LONDON (1950) benutzt. Sie hat den Vorteil, daß man auf diese Weise unmittelbar zu der Beziehung (8.4) kommt. Man kann sich auch nach v. LAUE (1949) auf sehr langsame Änderungen beschränken, die als reversibel betrachtet werden können und dann nach dem üblichen Schema die Kräfte aus der Änderung geeigneter charakteristischer Funktionen berechnen. Das kann in gewissen Fällen vorteilhaft sein [z. B. bekommt man so die spätere Gleichung (9.1) am einfachsten] wird aber im allgemeinen dann doch recht kompliziert. Vgl. auch BECK (1952^b).

ΔB das in der Zeit Δt von \mathbf{T} überstrichene Gebiet. Die Leistungsbilanz für B im Zeitabschnitt Δt lautet:

$$-\Delta t \int_{\mathbf{O}} \mathfrak{H} d\mathbf{o} + \Delta t \int_{\mathbf{T}} k \cdot \mathbf{v} \cdot d\mathbf{o} = \int_{\mathbf{B}} f(t + \Delta t) dv - \int_{\mathbf{B}} f(t) dv + \Delta t \int_{\mathbf{B}} T \sigma dv. \quad (8.1)$$

Links steht die \mathbf{B} während Δt zugeführte Arbeit, die entweder durch die Oberfläche einströmt, oder durch die Verschiebung von \mathbf{T} geleistet worden ist. Sie wird entweder in Wärme verwandelt, oder als freie Energie gespeichert. Wir bezeichnen für den Augenblick einmal mit $f^{(s)}$ resp. $f^{(n)}$ die Dichten der freien Energie (einschließlich Feldanteil) im supraleitenden resp. nicht-supraleitenden Zustand. Es gilt also

$$f^{(s)} = \frac{1}{2} (\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2) + \Omega \quad (8.2)$$

$$f^{(n)} = \frac{1}{2} (\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2). \quad (8.3)$$

Streng genommen hätten wir in beiden Gleichungen noch f_n zu addieren; da es aber bei konstanter Temperatur eine Konstante ist, fällt es hier wieder heraus. Wir haben nun:

$$\begin{aligned} \int_{\mathbf{B}} f(t + \Delta t) dv - \int_{\mathbf{B}} f(t) dv &= \int_{\mathbf{B}_s} \{f^{(s)}(t + \Delta t) - f^{(s)}(t)\} dv \\ &+ \int_{\mathbf{B}_n - \Delta B} \{f^{(n)}(t + \Delta t) - f^{(n)}(t)\} dv + \int_{\Delta B} f^{(s)}(t + \Delta t) dv - \int_{\Delta B} f^{(n)}(t) dv. \end{aligned}$$

Wenn wir bis zu Gliedern von der Ordnung Δt entwickeln, und berücksichtigen, daß \mathbf{B} und alle Integrale über \mathbf{B} ebenfalls von der Ordnung Δt sind, so ergibt sich:

$$\int_{\mathbf{B}} f(t + \Delta t) dv - \int_{\mathbf{B}} f(t) dv = \Delta t \int_{\mathbf{B}_s} \frac{\partial f^{(s)}}{\partial t} dv + \Delta t \int_{\mathbf{B}_n} \frac{\partial f^{(n)}}{\partial t} dv + \Delta t \int_{\mathbf{T}} \Omega v d\mathbf{o}.$$

Das erste Glied links in (8.1) kann nach dem GAUSSschen Satz umgeformt werden. Man hat aber zu beachten, daß \mathfrak{H} durch die Phasengrenzfläche T hindurch nicht stetig zu sein braucht. Man muß demnach den GAUSSschen Satz für \mathbf{B}_s und \mathbf{B}_n getrennt anwenden, und bekommt dann

$$\int_{\mathbf{O}} \mathfrak{H} d\mathbf{o} = \int_{\mathbf{B}} \operatorname{div} \mathfrak{H} dv + \int_{\mathbf{T}} [\mathfrak{H}]_n d\mathbf{o}$$

wobei $[\mathfrak{H}]_n$ der Sprung der Normalkomponente von \mathfrak{H} ist. Setzt man das alles in (8.1) ein, so ergibt sich im Limes $\Delta t \rightarrow 0$:

$$\int_{\mathbf{T}} \{[\mathfrak{H}]_n + k v - \Omega v\} d\mathbf{o} = \int_{\mathbf{B}} \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{H} + T \mathfrak{H} \right\} dv.$$

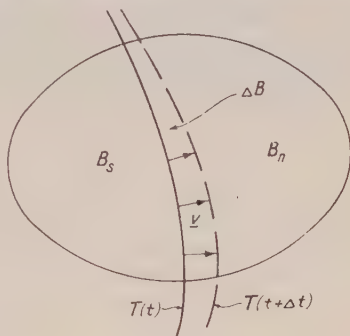


Abb. 1.

Die rechte Seite verschwindet identisch, und da die Gleichung für alle Gebiete B gelten muß, folgt:

$$kv = -\Omega v + [\mathfrak{A}]_n.$$

\mathfrak{A} setzt sich zusammen aus dem Poyntingvektor und eventuellen Zusatzgliedern nach (6.7). Der Poyntingvektor ist aber (wegen der Stetigkeit von \mathfrak{G} und \mathfrak{H}) stetig, und von dem Rest kann man leicht einsehen, daß $[\mathfrak{A}]_n$ wenigstens wie v^2 nach Null gehen muß. In der Grenze $v \rightarrow 0$ hat man demnach

$$\Omega = \Omega^0 - \Delta f \leq 0. \quad (8.4)$$

Dabei gilt das $<$ -Zeichen, falls der ganze Supraleiter supraleitend ist. Für den ursprünglichen LONDONSchen Ansatz gibt das die bekannte Bedingung

$$\frac{1}{2\lambda} (\mathfrak{H}^2 - \frac{\lambda}{2} \mathfrak{H}^2) \leq \Delta f. \quad (8.5)$$

9. Gleichgewichtsbedingungen für den dicken Supraleiter

Im letzten Abschnitt hatte sich ergeben, daß ein Supraleiter nur dann als Ganzes supraleitend sein kann, wenn der Supraimpuls (resp. Suprastrom) an der Oberfläche einen durch (8.4) gegebenen Maximalwert nicht überschreitet. Erfahrungsgemäß kann beim dicken Supraleiter diese Bedingung durch die einfachere

$$\frac{1}{2} H^2 \leq \Delta f \quad (9.1)$$

ersetzt werden. Dabei gilt als „dicker“ Supraleiter einer, dessen Krümmung überall sehr viel kleiner als c/λ ist, und der sich deshalb annähernd wie ein supraleitender Halbraum benimmt.

Die Beziehung (9.1) läßt sich unmittelbar thermodynamisch ableiten¹⁾. Sie gilt unter der Voraussetzung, daß sich bei einer Verschiebung der Phasengrenzfläche der abschirmende Suprastrom als Ganzes mitverschiebt. Dann steht links in (9.1) die Arbeit, die vom elektrischen Feld geleistet wird (MAXWELLSche Spannung \times Weg), und rechts der Aufwand an freier Energie, der zur Zerstörung der Supraleitung im überstrichenen Gebiet erforderlich ist.

Wir wollen hier (9.1) unmittelbar an (8.4) anschließen. Dafür ist zu zeigen, daß für die supraleitende Halbebene $z > 0$ bei $z = 0$ gilt:

$$\frac{1}{2} \mathfrak{H}(0)^2 = \Omega^0 [\mathfrak{G}(0)]. \quad (9.1^b)$$

Für den stationären Zustand gelten die Gleichungen

$$c \operatorname{rot} \mathfrak{G} + \mathfrak{H} = 0 \quad (9.2)$$

$$c \operatorname{rot} \mathfrak{H} - \mathfrak{H}^s = 0 \quad (9.3)$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \eta} = 0. \quad (9.4)$$

Wir multiplizieren (9.2) vektoriell mit \mathfrak{H}^s und (9.3) vektoriell mit \mathfrak{H} . Subtraktion der beiden Gleichungen gibt die Hilfsformel

$$[\mathfrak{H}^s \times \operatorname{rot} \mathfrak{G}] - [\mathfrak{H} \times \operatorname{rot} \mathfrak{H}] = \operatorname{grad} \frac{1}{2} \mathfrak{H}^2 - (\mathfrak{H} \operatorname{grad}) \mathfrak{H}. \quad (9.5)$$

¹⁾ Vgl. v. LAUE (1949).

Dann berechnen wir den Gradienten von Ω unter der Voraussetzung, daß Ω von x, y, z nur über \mathfrak{G} und η abhängt¹⁾.

$$\text{grad } \Omega = (\mathfrak{I}^s \text{ grad}) \mathfrak{G} + [\mathfrak{I}^s \times \text{rot } \mathfrak{G}] + \frac{\partial \Omega}{\partial \eta} \text{ grad } \eta \quad (9.6)$$

oder, mit (9.4) und (9.5):

$$\text{grad} \left(\Omega - \frac{1}{2} \mathfrak{S}^2 \right) = (\mathfrak{I}^s \text{ grad}) \mathfrak{G} - (\mathfrak{S} \text{ grad}) \mathfrak{S}. \quad (9.7)$$

Nun können beim Halbraum alle Größen nur Funktionen von z sein. Wegen $\text{div } \mathfrak{I}^s = 0$ und $\text{div } \mathfrak{S} = 0$ sind die z -Komponenten von \mathfrak{I}^s und \mathfrak{S} konstant und also Null, da sie für $z \rightarrow 0$ verschwinden. Dann kommen aber in (9.7) rechts nur Differentiationen in Richtung der Phasengrenzfläche vor, die Null ergeben. Folglich ist:

$$\Omega - \frac{1}{2} \mathfrak{S}^2 = \Omega^0 - \Delta f - \frac{1}{2} \mathfrak{S}^2 = \text{const.}$$

Die Konstante läßt sich bestimmen, wenn man mit z nach ∞ geht. Dann gehen \mathfrak{G} (und damit Ω^0) und \mathfrak{I} nach Null, und es bleibt $\text{const} = -\Delta f$ oder

$$\Omega^0 = \frac{1}{2} \mathfrak{S}^2$$

für $z = 0$ gibt das die zu beweisende Gleichung (9.1^b).

Mit Rücksicht auf Späteres wollen wir noch eine andere Interpretation von (9.6) geben. Unter der Voraussetzung, daß alles nur von z abhängt, und den daraus gezogenen Folgerungen wird aus (9.6):

$$\frac{d\Omega}{dz} = [\mathfrak{I}^s \times \text{rot } \mathfrak{G}] = -\frac{1}{c} [\mathfrak{I}^s \times \mathfrak{S}]$$

und nach Integration über z von 0 bis ∞ :

$$\Omega(0) - \Omega(\infty) = \Omega^0(0) = \int_0^\infty \frac{1}{c} [\mathfrak{I}^s \times \mathfrak{S}] dz.$$

Ganz rechts steht hier die Kraft, die vom Magnetfeld auf die Supraströme ausgeübt wird, und die demnach gleich dem Wert von Ω^0 für $z = 0$ ist. Diese Kraft erscheint also an der Phasengrenzfläche als ein Zug, der nach (8.4) vom „Phasenumwandlungsdruck“ $= \Delta f$ im Gleichgewicht gehalten resp. an die Oberfläche des Supraleiters übertragen wird. Das gilt, wie nochmals hervorzuheben sei, nur, solange Ω nicht explizit von den Raumkoordinaten abhängt. Sobald das der Fall ist, treten Volumkräfte auf die Materie auf, die später (Abschn. 11) betrachtet werden sollen.

10. Eindeutigkeitssatz

Eine wesentliche Forderung, die an eine phänomenologische Theorie der Supraleitung zu stellen ist, ist die, daß der stationäre Zustand, der sich in einem einfach zusammenhängenden Supraleiter in einem konstanten äußeren Magnetfeld nach einiger Zeit einstellt, unabhängig von der Vorgeschichte ist. Das ist nicht trivial, da ja z. B. Gleichung (1.1) offenbar aussagt, daß die Elektronen

¹⁾ Diese Voraussetzung ist wesentlich; für einen etwa infolge veränderlicher chemischer Zusammensetzung inhomogenen Supraleiter gilt (9.1) nicht!

durch ein elektrisches Feld beschleunigt werden. Nun treten beim Einschalten eines Magnetfeldes elektrische Feldstärken auf, die im einzelnen von der Art des Einschaltvorganges abhängen. Es ist dann nicht ohne weiteres einzusehen, daß diese verschiedenen Beschleunigungen immer zu den gleichen Endgeschwindigkeiten führen. In der Tat ist das auch bei ungeschickten Abänderungen von (1.1) nicht mehr der Fall.

Daß der Zustand eines Supraleiters im konstanten Magnetfeld von der Vorgeschichte unabhängig ist, kann man beweisen, indem man die Eindeutigkeit des stationären Zustands beweist. Dieser muß sich schließlich einstellen, da alle Änderungen mit Energiedissipation verbunden sind, und daher schließlich zum Stillstand kommen müssen. Der Eindeutigkeitsbeweis ist für die lineare Theorie von V. LAUE (1949, § 12) und für die nichtlineare Theorie von BECK (1951) gegeben worden. Wie bereits in Abschnitt 6 bemerkt wurde, genügt das, da die allgemeinste Form für den stationären Zustand auf die nichtlineare Theorie zurückführt.

Die allgemeinen Beweise sind recht kompliziert: wir beschränken uns deshalb hier auf den einfachen Fall des zylindrischen Supraleiters im homogenen magnetischen Feld (etwa einer Spule). Wir haben dann im Innern des Supraleiters

$$c \operatorname{rot} \mathfrak{G} + \mathfrak{H} = 0 \quad (10.1)$$

und die MAXWELLSche Gleichung

$$c \operatorname{rot} \mathfrak{H} = \mathfrak{J}^s. \quad (10.2)$$

Aus (10.1) folgt als Randbedingung

$$\operatorname{rot} \mathfrak{G} = -\frac{1}{c} \mathfrak{H}^\circ \quad (\text{auf dem Rand}) \quad (10.3)$$

wobei \mathfrak{H}° ein vorgegebener konstanter Vektor in Richtung der Zylinderachse ist. Aus (10.1) und (10.2) folgt

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathfrak{G} + \frac{1}{c^2} \mathfrak{J}^s(\mathfrak{G}) = 0. \quad (10.4)$$

Wir nehmen nun an, es gäbe zwei Lösungen \mathfrak{G}_1 und \mathfrak{G}_2 zu der gleichen Randbedingung. Es ist also auf dem Rand $\operatorname{rot}(\mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_2) = 0$.

Wir schreiben nun die Gleichung (10.4) für \mathfrak{G}_1 resp. \mathfrak{G}_2 an, subtrahieren, und multiplizieren skalar mit $(\mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_2)$:

$$c^2 (\mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_2) \operatorname{rot} \operatorname{rot} (\mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_2) + (\mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_2) (\mathfrak{J}_1^s - \mathfrak{J}_2^s) = 0.$$

Das läßt sich umformen zu:

$$c^2 |\operatorname{rot}(\mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_2)|^2 + (\mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_2) (\mathfrak{J}_1^s - \mathfrak{J}_2^s) = c^2 \operatorname{div} \{(\mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_2) \operatorname{rot}(\mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_2)\}.$$

Integriert man diese Gleichung über den ganzen Querschnitt des Supraleiters, so erhält man:

$$\int \{c^2 |\operatorname{rot}(\mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_2)|^2 + (\mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_2) (\mathfrak{J}_1^s - \mathfrak{J}_2^s)\} d\sigma = 0. \quad (10.5)$$

Setzt man nun voraus, daß die Funktion Ω so beschaffen ist, daß immer

$$(\mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_2) (\mathfrak{J}^s[\mathfrak{G}_1] - \mathfrak{J}^s[\mathfrak{G}_2]) \geq 0 \quad (10.6)$$

gilt, dann ist der Integrand nichtnegativ, und aus (10.5) folgt $\mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_2 = 0$, also die Eindeutigkeit der Lösung.

Die Bedingung (10.6) ist hinreichend; es konnte nicht bewiesen werden, daß sie notwendig ist. Für die lineare Theorie gibt sie die Bedingung $\lambda \geq 0$. Daß λ positiv sein muß, damit die Stromverteilung im Supraleiter wenigstens qualitativ richtig ist, ist ohne weiteres klar. Es läßt sich aber in diesem Fall auch leicht der Zusammenhang mit der Eindeutigkeit zeigen. Für $\Omega = \Theta^2/2\lambda$ mit konstantem λ ergeben sich aus (10.4) drei Gleichungen der Form

$$-\Delta \psi + E \psi = 0; \quad E = 1/c^2 \lambda.$$

Das ist aber ein bekanntes Eigenwertproblem. Damit die Lösung der Randwertaufgabe eindeutig ist, darf E kein Eigenwert sein. Da alle Eigenwerte positiv sind, und für genügend große Querschnitte beliebig nahe an Null herangebracht werden können, ist die notwendige und hinreichende Bedingung dafür gerade $\lambda \geq 0$.

Für die tensorielle Theorie liefert (10.6) die bereits von v. LAUE angegebenen Determinantenbedingungen für die λ_{ik} .

Für den mehrfachzusammenhängenden Supraleiter hat LONDON einen Satz über das „Hängenbleiben“ des Magnetfeldes in Löchern bewiesen. Für den Beweis¹⁾ benötigt man nur die Gleichung (3.7), er kann deshalb unverändert für die allgemeine Theorie übernommen werden.

11. Kräfte der Supraströme auf die Materie

Die bisher entwickelte Theorie ist vollständig, soweit man sich nicht um die möglichen Rückwirkungen des Supraleitungsmechanismus auf die Materie kümmert. Diese trat ja in den vorangehenden Abschnitten lediglich als „Raumgebiet, in dem gewisse Gleichungen gelten“, auf. Wir hatten schon im Abschnitt 9 gesehen, daß die Kräfte, die z. B. ein Magnetfeld auf einen Suprastrom ausübt, in einem homogenen Supraleiter als Zugspannungen an die Phasengrenzfläche übertragen werden, die ihrerseits durch den Umwandlungsdruck an der Oberfläche des Supraleiters festgeklebt ist. Wenn man also etwa einen zylindrischen Supraleiter in ein longitudinales Feld bringt, dann wirkt auf die Oberfläche des Zylinders ein allseitiger Druck, und der Zylinder wird etwas zusammengedrückt werden. Natürlich sind diese Kräfte im Verhältnis zur Kompressibilität der Metalle so klein, daß man sich praktisch um diese Deformationen nicht zu kümmern braucht. Eine geschlossene Theorie muß aber imstande sein, sie zu berechnen.

Die Kräfte, die an der Phasengrenzfläche auftreten, sind bereits in Abschnitt 8 berechnet worden: man erhält Zugspannungen von der Größe \mathcal{Q} (6). Am Ende von Abschnitt 9 ist aber bereits darauf hingewiesen worden, daß daneben auch Volumkräfte auftreten können, die wir jetzt berechnen wollen.

Wir gehen wieder von einer Leistungsbilanz aus, indem wir die Materie des Supraleiters mit in die Grundgleichung (2.4) hineinnehmen²⁾. Die Materie habe eine Strömungsgeschwindigkeit \mathbf{v} und unterliege den Volumkräften \mathbf{f} . Dann ist der Energiesatz (2.1) zu erweitern zu:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \operatorname{div}(\mathfrak{H} + \mathfrak{Q}) + \mathbf{v} \mathfrak{f} = 0.$$

¹⁾ Vgl. v. LAUE (1949, § 12).

²⁾ Das ganze Verfahren ist eine Nachbildung der Berechnung von Kraftwirkungen auf ein Dielektrikum; vgl. R. BECKER (1941).

Daraus folgt für isotherme Vorgänge ganz wie im Abschnitt 2:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{A} + T\sigma + \mathfrak{v}\mathfrak{f} = 0. \quad (11.1)$$

Nun kann es zu einer Kopplung zwischen Supraleitung und Materie nur kommen, wenn der Supraleitungsmechanismus vom Zustand des Supraleiters abhängt. Betrachten wir als Beispiel den einfachen Ansatz:

$$\Omega = \frac{1}{2\lambda} \mathfrak{G}^2 - \frac{\lambda}{2} \mathfrak{S}^2.$$

λ hängt zunächst einmal von T ab, was hier nicht weiter interessiert. Es ist aber ferner bekannt, daß der Sprungpunkt eines Supraleiters von Druck (d. h. also der Dichte ϱ_M) und der chemischen Zusammensetzung, gegeben durch gewisse Parameter γ_i (Konzentrationen) abhängt. Das gleiche ist dann von λ zu erwarten. Gehen wir gleich wieder zum allgemeinsten Ansatz zurück, so ist jetzt in Betracht zu ziehen, daß Ω außer von \mathfrak{G} und den η_i noch von materialgebundenen Parametern ϱ_M und γ_i abhängt. Da eine Dichteänderung nur eine spezielle Deformation darstellt, können wir die Liste gleich noch durch die Komponenten d_{ik} des Deformationstensors ergänzen. Materiegebunden soll dabei heißen, daß diese Größen keine selbständigen Bewegungsgleichungen haben, sondern durch das Verhalten der Materie bestimmt werden. Sie verhalten sich dabei etwas verschieden und können zweckmäßig in Zusammensetzung- und Deformationsparameter unterteilt werden.

Als Beispiel der letzteren behandeln wir zunächst nur ϱ_M . Es gilt offenbar die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \varrho_M}{\partial t} = -\operatorname{div} \varrho_M \mathfrak{v} = -\varrho_M \operatorname{div} \mathfrak{v} - \mathfrak{v} \operatorname{grad} \varrho_M. \quad (11.2)$$

Dagegen wird die chemische Zusammensetzung bei der Bewegung einfach mitgeführt (d. h. der substantielle Differentialquotient von γ_i ist gleich Null) und es gilt:

$$\frac{\partial \gamma_i}{\partial t} = -\mathfrak{v} \operatorname{grad} \gamma_i. \quad (11.3)$$

Das erste Glied von (11.2) fehlt hier.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß unter f immer die Differenz zwischen freier Energie und ihrem Wert im nichtsupraleitenden feldfreien Zustand verstanden ist. Diese Definition erweist sich hier wieder als zweckmäßig, weil so die Kräfte \mathfrak{f} , die wir berechnen, die elastischen Spannungen, die auch ohne Supraleitung bei einer Deformation auftreten würden, nicht enthalten.

Wir gehen nun auf (11.1) zurück, und berechnen zunächst

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\varrho_M, \gamma_i} + \frac{\partial \Omega}{\partial \varrho_M} \dot{\varrho}_M + \sum \frac{\partial \Omega}{\partial \gamma_i} \dot{\gamma}_i.$$

Dabei gibt der erste Term rechts die Änderung von f bei konstantem ϱ_M und γ_i , welche in den vorangehenden Abschnitten bereits in eine Summe von Divergenzen resp. Dissipationsgliedern umgeformt worden ist. Bezeichnen wir

einen eventuell noch neu auftretenden Arbeitsstrom mit \mathfrak{A}' , so kann man an Stelle von (11.1) einfach schreiben:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \varrho_M} \dot{\varrho}_M + \sum \frac{\partial \Omega}{\partial \gamma_i} \dot{\gamma}_i + \operatorname{div} \mathfrak{A}' + \mathfrak{k} \mathfrak{v} = 0.$$

Setzt man hier aus (11.2) und (11.3) ein, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \mathfrak{k} \mathfrak{v} &= \frac{\partial \Omega}{\partial \varrho_M} \operatorname{div} \varrho_M \mathfrak{v} + \sum \frac{\partial \Omega}{\partial \gamma_i} \mathfrak{v} \operatorname{grad} \gamma_i - \operatorname{div} \mathfrak{A}' \\ &= \mathfrak{v} \left\{ -\varrho_M \operatorname{grad} \frac{\partial \Omega}{\partial \varrho_M} + \sum \frac{\partial \Omega}{\partial \gamma_i} \operatorname{grad} \gamma_i \right\} + \operatorname{div} \mathfrak{v} \varrho_M \frac{\partial \Omega}{\partial \varrho_M} - \operatorname{div} \mathfrak{A}'. \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \mathfrak{A}' &= \mathfrak{v} \varrho_M \frac{\partial \Omega}{\partial \varrho_M} \\ \mathfrak{k} &= -\varrho_M \operatorname{grad} \frac{\partial \Omega}{\partial \varrho_M} + \sum \frac{\partial \Omega}{\partial \gamma_i} \operatorname{grad} \gamma_i. \end{aligned} \quad (11.5)$$

Wir betrachten als Beispiel wieder den einfachen Fall

$$\Omega = \frac{1}{2\lambda} \mathfrak{G}^2 - 1f.$$

Es sei zunächst λ eine Funktion der chemischen Zusammensetzung. Da jede Funktion der Konzentrationen auch der Gleichung (11.3) genügt, können wir gleich λ als eines der γ_i behandeln. Wir haben dann:

$$\mathfrak{k} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{1}{2\lambda} \mathfrak{G}^2 \right) \operatorname{grad} \lambda = -\frac{1}{2} \mathfrak{G}^2 \operatorname{grad} \lambda.$$

Es treten demnach Volumenkräfte an den Stellen auf, an denen sich die Zusammensetzung der Materie ändert. Daß das so sein muß, macht man sich am einfachen Beispiel des supraleitenden Halbraumes klar, bei dem die Zusammensetzung eine Funktion von z sei, während wir uns die Phasengrenzfläche festgehalten denken. Dann führt eine Verschiebung des Materials bei festgehaltener Phasengrenzfläche und konstantem äußeren Feld zu einer Änderung der Verteilung des Suprastromes, in der Abschirmschicht, und damit zu einer Änderung der gesamten freien Energie (resp. der für den speziellen Fall zuständigen charakteristischen Funktion). Eine solche Änderung bei einer Verschiebung bedeutet aber eine Kraft in der Verschiebungsrichtung.

Wir nehmen nun an, daß das Material homogen ist, daß aber λ von der Dichte ϱ_M abhängt. Wir haben dann:

$$\mathfrak{k} = \varrho_M \operatorname{grad} \left(\frac{1}{2} \frac{d\lambda}{d\varrho_M} \mathfrak{G}^2 \right).$$

In diesem Falle tritt, wie man sich leicht überzeugt, keine resultierende Gesamtkraft auf, sondern das supraleitende Material wird in den Gebieten deformiert, in denen ein Suprastrom fließt.

Wir wollen noch die Kräfte bei allgemeinen Deformationen angeben. Wenn ein materieller Punkt die Verschiebung ζ_i erfährt, dann ist

$$d_{ik} = \frac{1}{2} (\zeta_{i,k} + \zeta_{k,i})$$

$$\text{und wegen } \delta \zeta_i = v_i dt \quad \frac{\partial d_{ik}}{\partial t} = \frac{1}{2} (v_{i,k} + v_{k,i})$$

Nach dem gleichen Schema wie oben ergibt sich dann:

$$f_i = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial d_{ik}} \right)_{,k} \quad (11.6)$$

Wenn man unter f die gesamte freie Energie verstanden hätte, dann enthielte Ω die potentielle elastische Energie des Metalles, und der entsprechende Anteil von (11.6) wäre dann die bekannte Kraftdichte, die aus den elastischen Spannungen resultiert.

Göttingen, Max-Planck-Institut für Physik.

Literatur

- BECK, F., Z. Physik **129**, 246, 1950.
 BECK, F., Z. Naturforschung **7a**, 820, 1952.
 BECK, F., Ann. Phys. **10**, 317, 1952b.
 BECKER, R., Theorie der Elektrizität, Band 1, Leipzig 1941.
 EINSTEIN, A., Ann. Phys. **17**, 549, 1905.
 GINSBURG, W. L., Uspechi Fiz. Nauk **42**, 169, 1950 (deutsch in: Abhandl. a. d. Sow. Physik, Band 2, Berlin 1951, S. 164ff.).
 GINSBURG, W. L., Uspechi Fiz. Nauk **48**, 25, 1952 (deutsch in: Fortschritte der Physik, **101**, 1953).
 DE GROOT, S. R., Thermodynamics of irreversible Processes, Amsterdam 1951.
 HEYWANG, W., Ann. Phys. **8**, 187, 1950.
 KOPPE, H., Z. Naturforschung **4a**, 79, 1949.
 KOPPE, H., Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Band XXIII, 328–350, 1950.
 KOPPE, H., Z. Naturforschung **6a**, 284, 1951.
 V. LAUE, M., Ann. Phys. **3**, 31, 1948.
 V. LAUE, M., Theorie der Supraleitung, Göttingen 1949.
 V. LAUE, M., Ann. Phys. **5**, 197, 1949b.
 LONDON, F., Superfluids Vol. I, New York 1950.
 PIPPARD, A. B., Proc. Roy. Soc. (A) **203**, 98, 1950.
 PIPPARD, A. B., Proc. Roy. Soc. (A) **203**, 210, 1950b.

„Fortschritte der Physik“, Bd. 1, Heft 8, 1954

Herausgeber: Prof. Dr. Friedr. Möglich, Prof. Dr. Rudolf Ritschl und Prof. Dr. Robert Rompe; Manuskripte sind zu richten an die Schriftleitung: Dr. K. W. Böer und Diplom-Physiker E. Niekisch, II. Physikalisches Institut der Humboldt-Universität Berlin, Berlin N 4, Hessische Str. 2. Verlag: Akademie-Verlag, GmbH Berlin W 8, Mohrenstr. 39, Fernruf: 20 03 86, Postscheckkonto: 350 21. — Die Zeitschrift „Fortschritte der Physik“ erscheint monatlich; Bezugspreis 5.— DM je Heft. — Bestell- und Verlagsnummer dieses Heftes 1027 1/8. — Satz und Druck: Druckhaus „Maxim Gorki“, Aitenburg, Bez. Leipzig, Carl-von-Ossietzky-Str. 30–31. — Veröffentlicht unter der Lizenznummer 1226 des Amtes für Literatur und Verlagswesen der Deutschen Demokratischen Republik. Printed in Germany.

1954 besteht das

CHEMISCHE ZENTRALBLATT

125 Jahre

Es ist uns eine Freude, darauf hinweisen zu können, daß der bereits im 4. Quartal 1953 um etwa 1600 Seiten vermehrte Textumfang des „Chemischen Zentralblatts“ im Jubiläumsjahrgang nicht nur beibehalten, sondern noch weiter erhöht werden wird.

Der Umfang wird im Jahre 1954
rund 11200 Seiten Text
(zuzüglich rund 1500 Seiten Autoren- und Patentregister)

gegenüber rund 9600 Seiten Text (zuzüglich rund 1100 Seiten Autoren- und Patentregister) im Jahre 1953 und 8080 Seiten Text (zuzüglich 971 Seiten Autoren- und Patentregister) im Jahre 1952 umfassen.

Der Jubiläumsjahrgang wird also den Umfang der Vorkriegsjahrgänge übertreffen und damit der umfangreichste Jahrgang des „Chemischen Zentralblatts“ seit seinem Bestehen sein.

Der erhöhte Umfang gewährleistet die Vollständigkeit der Berichterstattung, wobei trotz des erweiterten Umfangs auf die Qualität der Referate besonderer Wert gelegt wird.

Eine geringe Preiserhöhung ließ sich dabei nicht vermeiden. Sie beträgt gegenüber den Vorjahren DM 50,—, d. h. rund 12%, während die Umfangserweiterung 40% ausmacht. Der Verkaufspreis pro Druckbogen (= 16 Seiten), der bis 1952 DM 0,57 betrug, verringert sich dadurch auf DM 0,47.

Der Jahresbezugspreis beträgt für 1954 also DM 370,— einschließlich Autoren- und Patentregister; das Ende 1955 erscheinende Sach- und Formelregister zum Jahrgang 1954 wird, ebenso wie das Sach- und Formelregister zu 1953, DM 96,— kosten.

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN W 8
VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

TECHNISCHES ZENTRALBLATT

Im Auftrage der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

herausgegeben von

PROF. DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE

ABTEILUNG MASCHINENWESEN

Die Abteilung Maschinenwesen vermittelt den Stoff nach folgender Gliederung:

- | | |
|--|---|
| A. Allgemeines:
Geschichte, Unterricht, Forschung ·
Grundlagenwissenschaften | I. Kraftmaschinen |
| B. Fabrikbetrieb | K. Verkehrstechnik, ihre Fahrzeuge,
Maschinen und Einrichtungen |
| C. Werkstoffe, Hilfsstoffe, Betriebsstoffe
des Maschinenwesens und deren Prü-
fung | L. Feinwerktechnik, Optische Industrie,
Medizinische Technik |
| D. Meßtechnik, Werkstatt-Prüftechnik
und Regelungstechnik im Maschinen-
wesen | M. Maschinen und Geräte für die Land-
Garten- und Forstwirtschaft, Vieh-
wirtschaft und Fischereiwesen |
| E. Maschinenelemente, ihre Theorie und
Fertigung | N. Anwendungen der Maschinentechnik
in anderen Industriezweigen: Energie-
und Wasserversorgung · Chemische
Technik · Textilfaser-, Textil- und Be-
kleidungsindustrie · Bauwesen · Berg-
und Hüttenwesen · sonstige Industrie-
zweige |
| F. Bearbeitungsverfahren, Werkzeug-
maschinen, Werkzeuge und Vorrich-
tungen | O. Unfallschutz · Ausstellungen und Ta-
gungen · Gewerblicher Rechtsschutz ·
Bibliographien · Buchbesprechungen ·
Patente |
| G. Arbeitsmaschinen | |
| H. Heizungs-, Lüftungs- und Klima-
anlagen, Trockenanlagen, Öfen | |

Als Informationsorgan wird das „Technische Zentralblatt — Abteilung Maschinenwesen“ besonders wertvoll sein für:

Werkzeugmaschinenbauer, Ingenieure des Kraftwerk- und Kraftmaschinenbaues, Ingenieure des Eisenbahn-, Automobil-, Wasser- und Luftfahrzeugbaues, der Feinwerk-, Meß- und Regelungstechnik, Konstrukteure für Förderanlagen, Verarbeitungsmaschinen, Heizungs- und Lüftungsanlagen, Landmaschinenbauer, ferner Fachleute auf den Gebieten des Fabrikbetriebes, der Wärmetechnik, der Strömungslehre u. a. m.

Gleicherweise werden die Spezialisten in den Entwicklungs-, Konstruktions- und Fertigungs-büros, die schaffenden Kräfte in den Betrieben, die Lehrer an den verschiedenen Fachschulen, die Fachleute in Verwaltung und Industrieverbänden, die Leiter und Benutzer von Fachbüchereien und beratende Ingenieure aller Sparten wertvolle und vollständige Unter-richtung über ihre Fachgebiete erfahren.

635 Fachzeitschriften des In- und Auslandes werden zur Zeit (Januar 1954) im Technischen Zentralblatt, Abteilung Maschinenwesen, referiert. Die Anzahl wird laufend erhöht.

Erscheint einmal im Monat · Bezugspreis DM 144,— jährlich

Bestellungen an eine Buchhandlung erbeten

AKADEMIE · VERLAG · BERLIN W 8

Bd. 11 left 9. 10

